

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 77

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI VESCHAMBRE

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Docteur-Ingénieur

PREMIÈRE THÈSE :

“ TRANSMISSION DES EFFETS ÉLECTRONIQUES
DANS LES MOLÉCULES DE TRANS-STILBÈNE ET DE TOLANE SUBSTITUÉS ”

DEUXIÈME THÈSE :

“ Propositions données par la Faculté ”

Soutenues le 26 JUILLET 1967 devant la commission d'examen

Président : M. RAOULT

Membres du Jury :

M. KERGOMARD

M^{lle} DONDON

M. CADIOT

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 77

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI VESCHAMBRE

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Docteur-Ingénieur

PREMIÈRE THÈSE :

“ TRANSMISSION DES EFFETS ÉLECTRONIQUES
DANS LES MOLÉCULES DE TRANS-STILBÈNE ET DE TOLANE SUBSTITUÉS ”

DEUXIÈME THÈSE :

“ Propositions données par la Faculté ”

Soutenues le 26 JUILLET 1967 devant la commission d'examen

Président : M. RAOULT

Membres du Jury :

M. KERGOMARD

M^{lle} DONDON

M. CADIOT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0005



ACADEMIE DE CLERMONT-FERRAND

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROQUES Maurice

1er Assesseur : M. SAUREL Jean

2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

- PROFESSEURS -

M.	RAMBAUD René	Chimie
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle
M.	ROQUES Maurice	Géologie
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M.	TRUFFAULT Robert	Chimie Organique
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale
M.	RAOULT Gaston	Physique
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M.	AVAN Louis	Physique Expérimentale
M.	PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Mlle	BERTHET Ginette	Physique
M.	LOISEAU Jean	Botanique
M.	COMBE René	Physique
M.	de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme	AVAN Madeleine	Physique
Mlle	DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale
M.	SAUREL Jean	Physique

M.	VIALARD André	Chimie
M.	KOLHMULLER Robert	Chimie Minérale
M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre
M.	COMBE Jean	Physique Générale

- PROFESSEURS SANS CHAIRE -

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	BATHIER Marcel	Physique
Mlle	UCHER Suzanne	Chimie
M.	HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques

- MAITRES DE CONFERENCES -

M.	THOMAS Jean	Physique
M.	BERNARD Maurice	Physique
M.	JOYON Louis	Zoologie
M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	SOULAGE René	Géophysique Générale
M.	DUFAURE Jean-Paul	Biologie Animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M.	BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme	BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M.	BOILLAT Guy	Mathématiques
M.	ARIBAUD François	Mathématiques
M.	LE Thanh Phong	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M.	VO-KHAC KHOAN	Mathématiques
----	---------------	---------------

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme	CHOPART Marie-Louise
-----	----------------------

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Organique 3, sous la direction de Monsieur le Professeur KERGMARD. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici toute notre reconnaissance pour les conseils éclairés avec lesquels il a guidé constamment nos recherches.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur RAOULT pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury.

Nous prions Mademoiselle DONDON, Professeur à la Faculté des Sciences et Monsieur CADIOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, d'agréer l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du Jury et d'examiner notre travail.

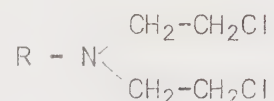
Nos remerciements s'adressent encore à G. DAUPHIN qui nous a fait bénéficier de ses connaissances dans le domaine des relations d'enthalpie libre.

Nous n'oublions pas dans nos remerciements tous nos camarades de laboratoire dont nous avons pu apprécier l'aide, aussi bien morale que matérielle.

Nos remerciements s'adressent enfin au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui matériel important qu'il nous a accordé et qui a permis la réalisation de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

Ce travail a eu pour point de départ la préparation de moutardes azotées, composés du type



dérivant du *trans*-stilbène (on sait que l'intérêt de ces substances réside dans leurs propriétés antimitotiques).

Nous avons en notre possession un certain nombre de *trans*-nitro-4 stilbènes et de *trans*-amino-4 stilbènes qui sont des intermédiaires des synthèses mentionnées ci-dessus. Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés physico-chimiques de ces composés, en particulier la transmission des effets électroniques à travers la molécule de *trans*-stilbène. Nous avons utilisé plusieurs méthodes : l'application de l'équation de Hammett aux *trans*-amino-4 stilbènes, la spectroscopie ultraviolette et infrarouge. Les résultats obtenus constituent le premier chapitre de ce travail (1er mémoire, Bull. Soc. chim. 1966, 1, 336).

Les conclusions que nous avons tirées de cette étude, (en particulier pour le substituant NO₂), nous ont incité à réaliser un travail identique sur des composés légèrement différents, les nitro- et amino-4 tolanes, une triple liaison remplaçant la double liaison éthylénique entre les deux cycles aromatiques. Nous avons utilisé les mêmes méthodes et les résultats obtenus constituent le deuxième chapitre de ce travail (2ème mémoire, Bull. Soc. chim. 1967, 1, 134).

Il nous a paru intéressant, pour terminer, de remplacer dans les mêmes molécules la fonction amine par une fonction phénol pour voir si le changement de fonction apportait une variation dans la transmission des effets électroniques. Les résultats obtenus constituent le troisième et dernier chapitre (3ème mémoire, Bull. Soc. chim. sous presse).

La conclusion générale de cette étude est énoncée à la fin de la partie théorique du troisième mémoire.

N° 59. — La transmission des effets électroniques dans les *trans* stilbènes substitués,

par Henri VESCHAMBRE et Alain KERGOMARD.

(Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand.)

(Manuscrit reçu le 18.9.65.)

On a étudié l'influence des substituants d'un noyau aromatique du *trans* stilbène sur des fonctions placées sur l'autre noyau. L'étude de la basicité des *trans* amino-4-stilbènes montre une influence normale des substituants par rapport aux distances. Le substituant nitro-4' donne un faible effet d'interaction.

Les bandes caractéristiques des groupements NO₂ et NH₂ en infrarouge ne sont pas perturbées par les substituants de l'autre noyau. Les spectres ultraviolets sont caractérisés par un effet d'interaction des substituants important, mais plus faible que dans le cas des dérivés disubstitués du benzène.

L'étude comparative des moments dipolaires des dérivés du benzène et du *trans* stilbène donne une idée de la transmission des effets électroniques dans la molécule de *trans* stilbène.

Divers auteurs ont étudié les moments d'interaction, c'est-à-dire la composante du moment global qui, ajoutée à la somme des moments dipolaires des composés mono-substitués donne le moment dipolaire expérimental du composé disubstitué.

Dans le cas des dérivés du benzène, EVERARD et SUTTON (28) donnent comme moment d'interaction de la paranitroaniline et de la paranitro diméthylaniline respectivement 1,22 D et 1,41 D.

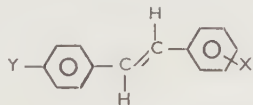
Pour les dérivés du *trans* stilbène, LUMBROSO (3) indique comme moment d'interaction du *trans* amino-4 nitro-4' stilbène 0,45 D, EVERARD et SUTTON donnent pour le *trans* diméthylamino-4 nitro-4' stilbène 0,54 D.

FERGUSON (2) attribue le moment d'interaction à un renforcement de la conjugaison dû à une interaction des effets de conjugaison des deux substituants.

La comparaison des moments d'interaction des dérivés du benzène et des dérivés du *trans* stilbène montre que l'interaction des effets de conjugaison est plus faible dans le cas du *trans* stilbène que dans le cas du benzène.

Il nous a paru intéressant d'étudier la transmission des effets électroniques dans la molécule de *trans* stilbène sous deux autres aspects : d'une part, en appliquant l'équation de HAMMETT à la basicité des *trans* amino-4 stilbènes, d'autre part en étudiant en spectroscopie ultraviolette et infrarouge les *trans* stilbènes disubstitués préparés.

Les stilbènes étudiés sont les isomères *trans*; en effet, de nombreux auteurs (4, 5, 6) ont signalé que la réaction que nous avons utilisée pour la préparation des stilbènes substitués conduit aux isomères *trans*. En outre, les spectres ultraviolets ne présentent pas les bandes d'absorption des isomères *cis*.



Au cours de notre travail, SYZ et ZOLLINGER (7) ont publié un article donnant des résultats sur l'application de l'équation de HAMMETT à la basicité des *trans* diméthylaminostilbènes. Les résultats qui vont être exposés sont donc voisins de ceux publiés par ces auteurs, leur comparaison peut néanmoins présenter de l'intérêt.

Basicité des *trans* amino-4 stilbènes.

Nous avons déterminé les pK_{BH+} d'un certain nombre de *trans* amino-4 stilbènes, de façon à pouvoir appliquer l'équation de HAMMETT

$$pK = pK_0 - \rho\sigma.$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

pK_{BH+} des *trans* amino-4 stilbènes déterminés
en solution hydroalcoolique à 50 % en poids et à 20°.

Amines	pK _{BH+}
<i>Trans</i> amino-4 stilbène	3,78
<i>Trans</i> diamino-4,4' stilbène	3,95
<i>Trans</i> amino-4 hydroxy-4' stilbène	3,90
<i>Trans</i> amino-4 méthoxy-4' stilbène	3,86
<i>Trans</i> amino-4 méthyl-4' stilbène	3,82
<i>Trans</i> amino-4 chloro-4' stilbène	3,67
<i>Trans</i> amino-4 chloro-3' stilbène	3,66
<i>Trans</i> amino-4 bromo-4' stilbène	3,61
<i>Trans</i> amino-4 bromo-3' stilbène	3,59
<i>Trans</i> amino-4 nitro-4' stilbène	3,43

Nous avons utilisé, pour les constantes σ , les valeurs établies par HAMMETT (8) et JAFFE (9), sauf pour le diamino-4,4' stilbène. Pour celui-ci, nous avons utilisé le σ_0 correspondant défini par TAFT (10) pour les substituants n'ayant pas d'effet de conjugaison directe avec le groupement fonctionnel.

Dans l'application de l'équation de HAMMETT à la basicité des *trans* amino-4 stilbènes, nous n'avons pas tenu compte de la valeur du pK_{BH+} du *trans* amino-4 nitro-4' stilbène. Le cas de ce composé sera étudié au cours de la discussion des résultats. Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés qui permet de déterminer différents paramètres caractérisant la précision de l'équation de HAMMETT : la déviation standard s , le coefficient de corrélation r , l'erreur absolue sp sur ρ .

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Constante de réaction	$\rho = 0,422$
Coefficient de corrélation	$r = 0,994$
Déviation standard	$s = 0,016$
Erreur absolue sur ρ	$sp = 0,018$

pK₀ calculé = 3,76
avec N = 9 *trans* amino-4 stilbènes

L'équation de HAMMETT s'applique donc très correctement aux *trans* amino-4 stilbènes.

*Discussion des résultats.***1) Explication de la forte diminution de la constante ρ .**

Nous avons donc obtenu comme valeur de la constante de réaction $\rho = 0,422$ pour des mesures effectuées en solution hydroalcoolique à 50 % en poids et à 20°. Cette

valeur est faible, si on la compare à celle obtenue pour l'aniline dans les mêmes conditions : $\rho = 2,93$. La transmission des effets électroniques à travers la molécule de *trans* stilbène est donc fortement atténuée.

Une première explication de cette forte diminution de la constante de réaction pouvait être la non-planéité de la molécule de *trans* stilbène. Mais le spectre de rayons X, réalisé par ROBERTSON et WOODWARD (12) établit la planéité du *trans* stilbène à l'état solide. SUZUKI (13) en comparant les spectres ultraviolets du *trans* stilbène à l'état solide et en solution a montré que celui-ci est plan en solution. GRUEN, CURTIN et SHOULDERS (14) ont confirmé la planéité du *trans* stilbène au moyen des spectres de RMN.

Une deuxième explication peut être l'augmentation de la distance entre le substituant et la fonction. HAMMETT (11) a établi la relation suivante :

$$\rho = \frac{1}{d^2 T} \left(\frac{B_1}{D} + B_2 \right)$$

dans laquelle

d : est la distance entre le substituant et le centre fonctionnel ;
 T : la température absolue à laquelle les mesures sont faites ;
 D : Constante diélectrique du milieu ;
 B_1 et B_2 : Constantes qui ne dépendent que de la réaction.

Dans le cas des anilines et des *trans* amino-4 stilbènes, B_1 et B_2 sont égaux. En outre, les mesures étant faites dans les mêmes conditions, T et D sont égaux. Le rapport ρ_1/ρ_2 des constantes de réaction des anilines et des *trans* amino-4 stilbènes a pour valeur :

$$\rho_1/\rho_2 = (d_2/d_1)^2.$$

Nous avons calculé d_1 et d_2 à partir de la représentation, d'après le spectre de rayons X, du *trans* amino stilbène. On trouve

$$\begin{aligned} d_1 &= 4,17 \text{ \AA} \\ d_2 &= 10,80 \text{ \AA} \end{aligned}$$

soit

$$(d_2/d_1)^2 = 6,70$$

alors que nous avons trouvé

$$\rho_1/\rho_2 = 6,94.$$

La diminution de la constante de réaction, lorsqu'on passe des anilines aux *trans* amino-4 stilbènes, semble due essentiellement à l'augmentation de distance entre le substituant et le centre réactionnel.

Cependant, comme JAFFÉ (9) l'a remarqué, il y a une curieuse contradiction entre les arguments théoriques utilisés par HAMMETT pour établir l'équation de ρ et la vérification expérimentale de cette relation. En effet, le facteur $1/d^2$ est introduit en se fondant sur des arguments électrostatiques surtout valables dans les systèmes non conjugués, or l'équation de ρ ne se vérifie expérimentalement qu'avec des molécules conjuguées.

2) Cas du substituant para NO₂.

Lorsque nous avons appliqué l'équation de HAMMETT à la basicité des *trans* amino-4 stilbènes, nous n'avons pas utilisé la valeur du pK_{BH^+} du *trans* nitro-4' amino-4' stilbène.

Il existe, en effet, deux valeurs pour la constante σ du substituant para NO₂. L'une (σ) a pour valeur 0,778, on l'utilise chaque fois que la conjugaison entre le substituant NO₂ et la fonction est nulle. L'autre (σ^-) a pour valeur 1,270, on l'utilise lorsqu'il y a interaction des effets de conjugaison de NO₂ et de la fonction.

Le *trans* amino-4 nitro-4' stilbène possédant des groupements amino et nitro terminaux, on pouvait attendre

un renforcement de l'effet de conjugaison, comme dans la paranitroaniline. Il conduirait à admettre une faible différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité du type 1



Dans ce cas il faudrait prendre σ^- (1,270).

Connaissant la constante de réaction des *trans* amino-4 stilbènes et ayant déterminé le pK_{BH^+} du *trans* amino-4 nitro-4' stilbène, nous avons calculé la valeur de la constante σ caractérisant le groupement NO₂ dans ce cas particulier. Si nous utilisons pour pK_0 la valeur calculée (3,76), nous obtenons $\sigma = 0,782$ correspondant à une interaction des effets de conjugaison nulle. Si nous utilisons pour pK_0 la valeur expérimentale (3,78), nous trouvons $\sigma_{pNO_2} = 0,830$ correspondant à une interaction des effets de conjugaison faible. On ne peut pas conclure en ce qui concerne la valeur exacte de σ_{pNO_2} .

Cependant, quelle que soit la valeur exacte de pK_0 , la constante σ_{pNO_2} est voisine de 0,778; l'état excité 1 est éloigné de l'état fondamental; l'interaction des effets de conjugaison est beaucoup plus faible que dans le cas de la paranitroaniline. Nous retrouvons et confirmons les conclusions de l'étude comparative des moments dipolaires.

3) Comparaison avec d'autres résultats.

Pour appliquer l'équation de HAMMETT aux *trans* diméthylaminostilbènes, SYZ et ZOLLINGER ont déterminé les pK de leurs amines par une méthode spectrophotométrique. Ils ont opéré en mélange hydroalcoolique à 80 % d'alcool en volume et à 20°, et ont obtenu les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \rho &= 0,684 \\ r &= 0,971. \end{aligned}$$

La valeur de la constante de réaction est supérieure à celle que nous avons obtenue pour les *trans* amino-4 stilbènes. Ce résultat semble normal, puisque dans un mélange hydroalcoolique à 50 % les diméthylanilines (analogues aux diméthylaminostilbènes de SYZ et ZOLLINGER) ont une constante de réaction (acidité des acides conjugués) de 3,99, par conséquent supérieure à celle des anilines (analogues à nos aminostilbènes) qui est égale à 2,93.

Par contre, la différence de concentration en alcool (50 % en poids dans nos essais, 80 % en volume pour S. et Z.) n'augmente que très faiblement la constante de réaction (voir partie expérimentale).

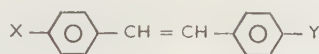
On peut préciser plus encore l'influence des différences de structure des molécules étudiées. Le rapport ρ_1/ρ_2 des constantes de réaction des anilines et des *trans* amino-4 stilbènes, on l'a déjà vu, a pour valeur 6,94. Nous admettrons que le rapport ρ'_1/ρ'_2 des constantes de réaction des diméthylanilines et des *trans* diméthylaminostilbènes a la même valeur. Comme nous connaissons ρ'_1 , nous obtenons $\rho'_2 = 0,585$ au lieu de 0,684 donnée par SYZ et ZOLLINGER. Ainsi, l'écart entre notre valeur et celle de ces auteurs est un peu plus grand que celui attendu.

Or, les auteurs suisses n'ont pas adopté les mêmes conclusions que nous pour les substituants fortement attracteurs d'électrons en position 4' (NO₂ et CN). Ils ont commencé par effectuer les calculs en affectant à ces substituants les constantes σ^- , dans ces conditions l'équation de HAMMETT s'applique mal ($r = 0,940$). Ils ont alors utilisé les constantes σ établies par WEPSTER (27), y compris pour p -NO₂ et p -CN. L'équation de HAMMETT s'applique bien

$$(r = 0,970).$$

On peut néanmoins noter que les points pour p -NO₂ et

TABLEAU II



Effet de la disubstitution sur la bande A du *trans* stilbène dans l'alcool absolu.

X	Déplacement en mμ pour X (Δλ') (avec Y = H)	Y	Déplacement en mμ pour Y (Δλ'') (avec X = H)	Somme des déplacements Δλ ₂ = Δλ' + Δλ''	Déplacement observé en mμ (Δλ ₁)	Exaltation en mμ (Δλ ₁ - Δλ ₂)
NO ₂	49	Cl	4	53	35	
NO ₂	49	Br	4	53	42	
NO ₂	49	CH ₃	5	54	42	
NO ₂	49	OCH ₃	7	56	72	16
NO ₂	49	OH	8	57	84	27
NO ₂	49	NH ₂	11	60	114	54
NO ₂	49	NO ₂	49	98	48,5	
NH ₂	11	Cl	4	15	17	
NH ₂	11	Br	4	15	20	
NH ₂	11	CH ₃	5	16	7	
NH ₂	11	OCH ₃	7	18	12	
NH ₂	11	OH	8	19	12	
NH ₂	11	NH ₂	11	22	20	

p-CN se trouvent au-dessus de la droite représentant $pK = f(\sigma)$; les auteurs ont conclu à l'existence d'une faible interaction des effets de conjugaison dans le cas de ces substituants. Il nous a paru intéressant d'examiner ces résultats plus précisément. Nous avons donc repris les calculs de SYZ et ZOLLINGER en supprimant les pK obtenus avec les substituants NO₂-4' et CN-4' et en utilisant pour les constantes σ les valeurs établies par HAMMETT et JAFFÉ (comme nous l'avons fait pour les aminostilbènes). Nous obtenons les résultats suivants :

$$\rho = 0,640$$

$$r = 0,982.$$

L'écart avec notre constante de réaction est réduit et la corrélation améliorée.

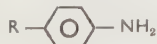
Il paraît donc logique, à la suite des résultats de notre étude et de celle des auteurs suisses, de définir, dans le cas des dérivés du *trans* aminostilbène, des constantes σ^- particulières aux substituants fortement attracteurs d'électrons (NO₂, CN) en position 4'. En effet, les σ^- calculés pour le noyau benzénique n'ont pas de raison de s'appliquer ici, pas plus que les σ ordinaires. Il faudrait donc considérer à part le noyau stilbénique et définir pour lui seul des coefficients σ ($\sigma_{pNO_2} = 0,860$ avec les mesures de SYZ et ZOLLINGER, $\sigma_{pNO_2} = 0,782$ ou $0,830$ avec nos mesures).

Dans l'état actuel, il n'est pas possible de le faire, parce que l'on ne dispose pas d'un nombre suffisant de données expérimentales. On ne commettrait d'ailleurs pas une très grosse erreur en utilisant malgré tout les σ ordinaires.

Calcul des constantes σ des substituants



On peut considérer les *trans* amino-4 stilbènes comme des anilines substituées du type



avec



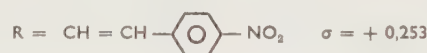
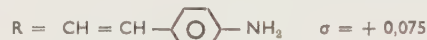
Il est alors possible de calculer les constantes σ carac-

térisant les substituants R. En effet, nous connaissons la constante de réaction des anilines $\rho = 2,93$ et nous avons déterminé le pK de l'aniline à 20° et en solution à 50° d'alcool : $pK_0 = 4,17$.

Nous avons

$$\sigma_R = \frac{4,17 - pK}{2,93}$$

avec



Étude des *trans* stilbènes disubstitués en para en spectroscopie ultraviolette et infrarouge.

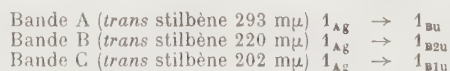
1) Résultats en spectroscopie ultraviolette.

Nous avons déterminé tous les spectres des *trans* stilbènes dans l'éthanol comme solvant.

Les caractéristiques générales de l'absorption des *trans* stilbènes sont :

— La présence de trois bandes d'absorption conventionnellement appelées bandes A, B et C par JAFFÉ et ORCHIN (1); ces bandes sont identiques à celles obtenues avec le *trans* stilbène, mais sont plus ou moins déplacées vers les longueurs d'ondes élevées.

Ces bandes correspondent aux transitions suivantes :



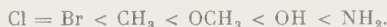
— La bande C ne semble subir que de très faibles déplacements.

— Les bandes A et B proviennent du même chromophore, englobent les substituants et subissent des déplacements bathochromes dépendant de la nature des substituants.

Pour étudier l'interaction des effets des substituants, nous nous sommes intéressés aux déplacements de la bande A. Nous avons rassemblé dans le tableau II, pour chaque stilbène disubstitué, le déplacement de la bande A

provoqué par chaque substituant ($\Delta\lambda'$ et $\Delta\lambda''$), le déplacement correspondant à la somme des déplacements de chaque substituant ($\Delta\lambda_2$), le déplacement effectivement observé ($\Delta\lambda_1$) et l'exaltation.

Parmi tous les substituants étudiés, un seul est un attracteur d'électrons, c'est le groupement NO_2 . Tous les autres substituants, du point de vue des effets de conjugaison, sont des donneurs d'électrons. Si nous les classons par ordre croissant du déplacement produit sur la bande A dans les *trans* stilbènes monosubstitués, nous avons



Nous diviserons donc les *trans* stilbènes en deux catégories : ceux possédant deux substituants ayant des effets électroniques inverses et ceux ayant deux substituants dont les effets électroniques sont de même sens.

a) *Les deux substituants ont des effets électroniques de conjugaison inverses.*

Le seul accepteur d'électrons étudié étant le substituant NO_2 , tous les composés de ce type sont des *trans* nitro-4 stilbènes substitués en 4' par un donneur d'électrons.

Dans ce cas, le déplacement observé est important, d'autant plus important que le substituant a un pouvoir donneur d'électrons plus grand. Nous retrouvons une règle empirique établie par DOUB et VANDENBELT (15) pour les composés du benzène. Ainsi, en remontant l'échelle des donneurs d'électrons, on obtient des déplacements de la bande A de 37, 42, 72, 84, 114 $\text{m}\mu$ pour les *trans* nitro-4 stilbènes substitués respectivement en 4' par Cl , CH_3 , OCH_3 , OH et NH_2 . Ces déplacements restent inférieurs à ceux obtenus pour les dérivés correspondants du benzène, puisque pour le paranitrophénol et la paranitraniline, la bande à 203,5 $\text{m}\mu$ du benzène subit des déplacements de 114 et 178 $\text{m}\mu$ respectivement.

De plus, on n'observe l'exaltation dans les *trans* nitro-4 stilbènes que pour les substituants fortement donneurs d'électrons. Ainsi, avec les substituants OCH_3 -4', OH -4', et NH_2 -4' cette exaltation passe de 16 à 27, puis à 54 $\text{m}\mu$. Elle reste encore inférieure à celle observée avec les dérivés correspondants du benzène.

b) *Les deux substituants ont des effets électroniques de même sens.*

Le seul cas où les deux substituants sont deux attracteurs d'électrons est celui du *trans* dinitro-4,4' stilbène. Le déplacement observé dans ce cas (48,5 $\text{m}\mu$) est de l'ordre de celui d'un seul substituant NO_2 (49 $\text{m}\mu$). Nous retrouvons également une règle empirique établie pour les dérivés correspondants du benzène par DOUB et VANDENBELT (15) : le déplacement du dérivé disubstitué est de l'ordre ou inférieur à celui du composé monosubstitué le plus déplacé. Les *trans* stilbènes substitués par deux donneurs d'électrons suivent également la règle empirique ci-dessus.

Seuls, les substituants Cl et Br font exception. En effet, le déplacement observé dans l'amino-4 chloro-4' stilbène et dans l'amino-4 bromo-4' stilbène présente une très légère exaltation (5 et 2 $\text{m}\mu$), comme si le chlore et le brome étaient de très faibles accepteurs d'électrons. Ainsi, ces deux substituants semblent avoir dans les composés disubstitués une action électronique différente de celle qu'ils ont dans le composé monosubstitué, comme d'ailleurs dans le cas de dérivés du benzène (15).

c) *Relation quantitative.*

Comme DOUB et VANDENBELT l'ont fait pour les dérivés du benzène, nous avons cherché à obtenir une relation quantitative de l'effet d'interaction des substituants. Nous avons construit pour cela la courbe représentant $\Delta\lambda_1 = f(\Delta\lambda', \Delta\lambda'')$ (voir tableau). Les déplacements considérés sont ceux des *trans* stilbènes possédant deux substituants dont les effets électroniques sont inverses. Nous obtenons une

droite (fig. 1) passant par l'origine des axes. Le déplacement observé dans le composé disubstitué est donc une fonction du déplacement produit séparément par les substituants dans les composés monosubstitués.

Nous avons construit sur la même figure la courbe représentant $\Delta\lambda_2 = f(\Delta\lambda', \Delta\lambda'')$ (fig. 1).

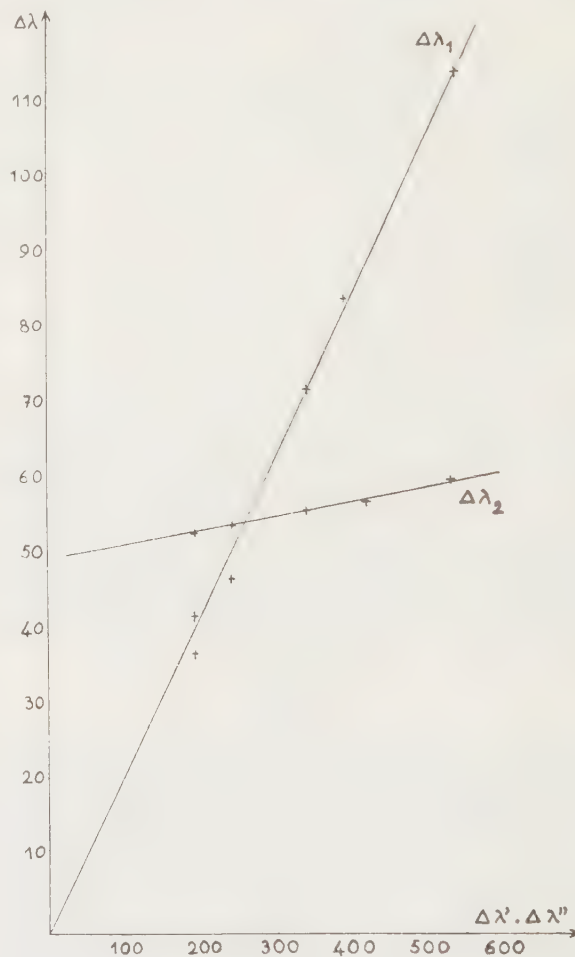


Fig. 1. — Exaltation du déplacement de la bande A pour les *trans*-nitro-4 stilbènes substitués.

En comparant les deux droites, nous constatons une forte augmentation de pente lorsque nous passons de $\Delta\lambda_2$ à $\Delta\lambda_1$. Cette forte augmentation correspond à un déplacement observé plus grand que la somme des déplacements dus à chaque substituant. Elle donne une idée de l'exaltation due à l'interaction des substituants. Dans le cas des *trans* nitro-4 stilbènes substitués en 4' par un donneur d'électrons, nous avons :

$$\begin{aligned} \text{pente de } \Delta\lambda_2 &: 2,08 \cdot 10^{-2} \\ \text{pente de } \Delta\lambda_1 &: 2,12 \cdot 10^{-1} \end{aligned}$$

L'exaltation est telle qu'elle multiplie la pente par 10. Nous ne pouvons malheureusement pas comparer ce résultat avec celui obtenu pour les nitrobenzènes substitués. En effet, la droite représentant $\Delta\lambda_1$, tracée par DOUB et VANDENBELT pour les nitrobenzènes ne passe pas par l'origine.

2) *Résultats en spectroscopie infrarouge.*

Nous avons déterminé les spectres d'absorption infrarouge de plusieurs *trans* nitro-4 stilbènes substitués et de

plusieurs *trans* amino-4 stilbènes substitués. Nous constatons que la bande caractéristique du groupement NO_2 ($1\,345\text{ cm}^{-1}$) et les bandes caractéristiques du groupement NH_2 ($3\,405\text{ cm}^{-1}$ et $3\,485\text{ cm}^{-1}$) ne subissent pratiquement aucun déplacement quand on fait varier le substituant en 4'. Dans les dérivés correspondants du benzène, ces mêmes bandes subissent des déplacements qui peuvent atteindre 40 à 50 cm^{-1} .

Ainsi, l'étude en spectroscopie ultraviolette et infrarouge montre que la transmission des effets électroniques est atténuée lorsqu'on passe du benzène au *trans* stilbène.

Nous tenons à remercier M. H. LUMBROSO (Paris) pour des calculs de moments dipolaires et M. H. FELKIN (Gif-sur-Yvette) qui a bien voulu relire notre manuscrit.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) Préparation des *trans* stilbènes disubstitués.

a) Préparation des *trans* nitro-4 stilbènes.

Méthode générale.

Nous avons utilisé la méthode de PFEIFFER et SERGIEVSKAIA (16). On chauffe 3 à 4 h à 130 - 140° un mélange de 0,2 mole d'acide paranitrophénylacétique, 0,2 mole de benzaldéhyde substitué et 2 cm^3 de pipéridine. Le solide obtenu par refroidissement est recristallisé dans l'acide acétique.

Les différents *trans* nitro-4 stilbènes ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau III (deux sont des produits nouveaux).

Trans dinitro-4,4' stilbène.

Méthode de WALDEN et KERNBAUM (21).

b) Préparation des *trans* amino-4 stilbènes.

Méthode générale.

Nous avons généralisé la méthode de PFEIFFER et SERGIEVSKAIA (16).

On prépare une solution de 80 g de chlorure stanneux dans 500 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 200 cm^3 d'acide acétique.

A cette solution, on ajoute 0,2 mole de *trans* nitro-4 stilbène finement pulvérisé. On laisse en contact 24 h, puis on chauffe 4 h au bain-marie. Après refroidissement le précipité est filtré, lavé à l'acide acétique. On le dissout dans 4 l d'eau bouillante et on filtre à chaud. Les filtrats additionnés de lessive de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine laissent déposer un solide que l'on filtre et recristallise dans un mélange hydroalcoolique.

Les différents *trans* amino-4 stilbènes ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau IV. Quatre de ces composés sont des produits nouveaux.

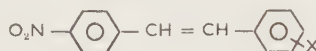
Trans diamino-4,4' stilbène.

Méthode de ELBS et HERMANN (25).

Trans amino-4 nitro-4' stilbène.

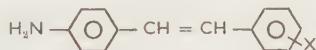
Méthode de LITVINENKO et LEVTCHENKO (26).

TABLEAU III



X	F°	Littérature °C ou formule brute	Analyse
4'H	155	155 (16)	
4'OCH ₃	131-132	133 (17)	
4'CH ₃	150	150 (18)	
4'OH	204	204 (19)	
4'Cl	185	186-187 (20)	
4'Br	200,5	201 (20)	
3'Cl	118-118,5	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$	Calc. % : C 64,75 H 3,88 N 5,39 Tr. : 64,70 4,05 5,40
3'Br	117-117,5	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$	Calc. % : 55,29 3,31 4,61 Tr. : 55,28 3,30 4,54

TABLEAU IV



X	F°	Littérature °C ou formule brute	Analyse
4'H	148-149	151 (16)	
4'OCH ₃	172-173	173-174 (22)	
4'CH ₃	150	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$	Calc. % : C 86,08 H 7,22 N 6,99 Tr. : 85,94 7,24 6,71
4'OH	268-269	270-271 (23)	
4'Cl	185-187,5	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}$	Calc. % : 73,20 5,27 6,11 Tr. : 73,30 5,29 6,02
4'Br	207-209	203-205 (24)	
3'Cl	143,5-144,5	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}$	Calc. % : 73,20 5,27 6,11 Tr. : 72,74 5,32 6,16
3'Br	145-146	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrN}$	Calc. % : 61,33 4,49 5,11 Tr. : 60,88 4,50 5,20

2) Détermination des pK.

Les pK sont déduits des courbes de titrage des solutions hydro-alcooliques des amines par une solution d'acide chlorhydrique N/10.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre à lecture directe (pH-mètre 4 « Radiometer »). Les électrodes utilisées sont le couple électrode de verre-électrode de référence au calomel. La température est maintenue à 20° à l'aide d'un thermostat et d'une circulation d'eau. L'étalonnage est effectué avec des solutions tampons du type Sørensen. Les pH obtenus ont été diminués de 0,17 unité pH pour tenir compte du potentiel de jonction liquide.

Les solutions des amino stilbènes sont diluées (M/500 ou M/1 000) ce qui permet de confondre activité et concentration, car l'erreur commise est inférieure à l'erreur expérimentale.

Les solutions d'acide chlorhydrique sont préparées avec de l'eau distillée bouillie et dégazée. L'acide chlorhydrique est versé à l'aide d'une burette de 2 cm³ graduée au 2/100 de cm³.

Les amino stilbènes sont mis en solution dans l'alcool à 95° distillé et dégazé. L'eau distillée dégazée est ensuite ajoutée.

Les courbes sont faites deux fois pour vérification.

Les procédés de calculs utilisés pour la détermination des pK sont les suivants:

Cas général:

Valable pour tous les *trans* amino-4 stilbènes, sauf pour le diamino-4,4' stilbène et l'amino-4 nitro-4' stilbène.

On a l'équilibre



On cherche à déterminer

$$pK = -\log k.$$

Soit V le volume de la prise d'essai de concentration initiale b. Soit x le nombre de cm³ d'acide chlorhydrique ajouté et a la concentration de cet acide.

On obtient l'expression suivante pour le pK

$$pK = pH + \log \frac{\frac{ax}{V+x} + [OH^-] - [H^+]}{\frac{Vb - ax}{V+x} - [OH^-] + [H^+]}$$

Nous opérons dans la région des pH faibles (entre 3 et 4) nous pouvons négliger [OH⁻].

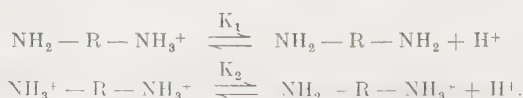
L'équation utilisée pour le calcul est donc:

$$pK = pH + \log \frac{\frac{ax}{V+x} - [H^+]}{\frac{Vb - ax}{V+x} + [H^+]}$$

Pour chaque volume d'acide versé, nous obtenons une valeur de pK. La valeur finale est la moyenne des différentes valeurs obtenues.

Cas du *trans* diamino-4,4' stilbène.

Nous avons une diamine, donc les équilibres suivants:



Nous cherchons à déterminer

$$pK_1 = -\log K_1.$$

Désignons par C la concentration en base et par C' la concentration en acide.

Nous obtenons à partir des équations de K₁ et de K₂ la relation suivante:

$$[H^+]^2 \frac{2C - C' + [H^+]}{C' - [H^+]} = -K_2 [H^+] \frac{C - C' + [H^+]}{C' - [H^+]} + K_1 K_2.$$

$$\text{Posons } Y = [H^+]^2 \frac{2C - C' + [H^+]}{C' - [H^+]}$$

$$X = [H^+] \frac{C - C' + [H^+]}{C' - [H^+]}$$

L'équation s'écrit:

$$Y = -K_2 X + K_1 K_2.$$

Pour chaque volume d'acide chlorhydrique ajouté, nous pouvons connaître C, C' et [H⁺], donc calculer X et Y, c'est-à-dire tracer la droite représentant l'équation ci-dessus. Mais la méthode graphique manquant de précision, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés. Elle nous permet de déterminer:

$$\begin{aligned} K_1 K_2 &= 36,39 \cdot 10^{-9} \\ K_2 &= 6,51 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

d'où

$$K_1 = 5,51 \cdot 10^{-5}$$

soit

$$pK_1 = 4,25.$$

Mais chaque fois que l'on étudie des fonctions doubles, on fait intervenir un facteur statistique égal à 2 et dans le cas du diamino-4,4' stilbène, on retranche log 2 = 0,3 au pK obtenu.

Cas du *trans* amino-4 nitro-4' stilbène:

La faible solubilité du *trans* amino-4 nitro-4' stilbène ne nous a pas permis de déterminer son pK en solution hydroalcoolique à 50 % en poids. Nous avons dû opérer à 75 % d'alcool en poids.

Nous avons cherché à obtenir une valeur extrapolée du pK valable en milieu hydroalcoolique à 50 %.

Nous avons déterminé les pK en solution alcoolique à 75 % d'alcool de trois *trans* stilbènes dont les pK en solution à 50 % d'alcool sont déterminés. Le fait de passer de 50 à 75 % en poids d'alcool provoque un abaissement de la valeur du pK de 0,04 unité.

La valeur extrapolée que nous avons utilisée pour le pK du *trans* amino-4 nitro-4' stilbène a donc été la valeur obtenue en solution à 75 % d'alcool augmentée de 0,04 unité.

3) Spectres ultraviolets et infrarouges.

Les spectres ultraviolets ont été déterminés avec l'éthanol absolu comme solvant sur un spectrophotomètre Optica CF-4.

Les spectres infrarouges des *trans* amino-4 stilbènes ont été déterminés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 237.

Les spectres infrarouges des *trans* nitro-4 ont été réalisés sur un spectrophotomètre Leitz. Nous avons utilisé l'expansor d'échelle qui nous a permis, en agrandissant la région des bandes caractéristiques du groupement NO₂ de déterminer leur fréquence avec une grande précision. Dans les deux cas, le solvant utilisé a été le chloroforme.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. H. JAFFÉ et M. ORCHIN, *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1962, p. 277.
- (2) L. N. FERGUSON, *Electron Structures of Organic Molecules*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1952, p. 278.
- (3) H. LUMBROSO, Communication personnelle.
- (4) G. RIEZEBOS et E. HAVINGA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1961, **80**, 446.
- (5) J. COLONGE et P. VON ARX, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 1486.
- (6) O. H. WHEELER et H. N. BATTLE DE PABON, *J. org. Chem.*, 1965, **30**, 1473.
- (7) M. SVZ et H. ZOLLINGER, *Helv. chim. Acta*, 1965, **48**, 517.
- (8) L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw Hill, New York, 1940, p. 184.
- (9) H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.*, 1953, **53**, 191.
- (10) R. W. TAFT Jr, S. EHRENSON, I. C. LEWIS et R. E. GLUCK, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 5356.
- (11) L. P. HAMMETT, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 96.
- (12) J. M. ROBERTSON et I. WOODWARD, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **162**, 568.
- (13) H. SUZUKI, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1960, **32**, 381.
- (14) D. Y. CURTIN, H. GRUEN et B. A. SHOULDERS, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 1205.
- (15) L. DOUB et J. M. VANDENBELT, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 2714.
- (16) P. PFEIFFER et S. SERGIEVSKAIA, *Ber.*, 1911, **44**, 1109.

- (17) P. WALTER et P. WETZLITCH, *J. prakt. Chem.*, 1900, (2), 61, 184.
(18) P. PFEIFFER et P. WALDEN, *Ber.*, 1915, 48, 2792.
(19) M. M. CULLINAE, *J. chem. Soc.*, 1923, 123, 2056.
(20) P. L'ÉCUYER, F. TURCOTTE, J. GIGUÈRE, C. A. OLIVIER et P. ROBERGE, *Can. J. Research.*, 1948, 26 B, 70.
(21) P. WALDEN et M. KERNBAUM, *Ber.*, 1890, 23, 1959.
(22) P. PFEIFFER, *Ber.*, 1915, 48, 1794.
(23) F. C. COOP, W. D. DUFFIN et I. M. TOMKIN, *Biochem. J.*, 1943, 37, 572.
(24) A. W. NINEHAM, D. L. PAIN et R. SLACK, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 1658.
(25) K. ELBS et P. HERMANN, *J. prakt. Chem.*, 1889, (2), 39, 502.
(26) M. LITVINENKO et H. LEVTCHENKO, *Zh. obshch. Khim.*, 1959, 29, 924.
(27) H. BEKKUM, P. E. VERKADE et B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1959, 78, 815.
(28) K. B. EVERARD et L. E. SUTTON, *J. chem. Soc.*, 1951, p. 2826.
-

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 1^{er} trimestre 1966.
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris

N° 25. — La transmission des effets électroniques dans les tolannes substitués,

par Henri VESCHAMBRE, Gérard DAUPHIN et Alain KERGOMARD.

(Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand.)

(Manuscrit reçu le 1.8.66.)

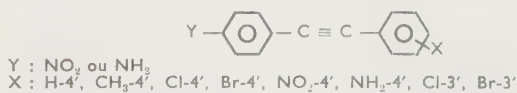
On a étudié l'influence d'un substituant d'un noyau aromatique du tolane sur des fonctions placées sur l'autre noyau et on a comparé les résultats avec ceux qui avaient été obtenus précédemment dans le cas des *trans*-stilbènes.

L'étude de la basicité des amino-4 tolannes montre une transmission des effets électroniques par la triple liaison plus mauvaise que par la double liaison.

Les spectres ultraviolets sont aussi caractérisés par un effet d'interaction des substituants inférieur à celui qui est observé sur les dérivés du *trans*-stilbène.

Dans un précédent mémoire (1) nous avons étudié la transmission des effets électroniques dans les *trans*-stilbènes disubstitués, composés dans lesquels les deux noyaux benzéniques (l'un portant la fonction et l'autre, le substituant) sont séparés par une liaison éthylénique. Nous nous sommes posé le même problème dans le cas où les deux noyaux sont séparés par une liaison acétylénique et nous avons comparé les résultats obtenus dans les deux cas.

Nous avons donc étudié la transmission des effets électroniques dans les tolannes disubstitués.



Nous avons utilisé les mêmes méthodes que dans le cas

des *trans*-stilbènes : application de l'équation de HAMMETT à la basicité des amino-4 tolannes, étude en spectroscopie ultraviolette et infrarouge des tolannes disubstitués, détermination du moment d'interaction à l'aide des moments dipolaires.

Basicité des amino-4 tolannes.

Nous avons déterminé le pK_{BH^+} d'un certain nombre d' amino-4 tolannes (mélange hydro-alcoolique à 50 % en poids et à 20°) pour appliquer l'équation de HAMMETT :

$$pK = pK_0 - \rho\sigma.$$

Le tableau I donne les pK des amino-4 tolannes étudiés.

TABLEAU I

pK_{BH^+} des amino-4 tolannes déterminés en solution hydro-alcoolique à 50 % en poids et à 20°.

Amines	pK_{BH^+}
Amino-4 tolane	3,04
Diamino-4,4' tolane	3,18
Amino-4 méthyle-4' tolane	3,07
Amino-4 chloro-4' tolane	2,95
Amino-4 chloro-3' tolane	2,90
Amino-4 bromo-4' tolane	2,94
Amino-4 bromo-3' tolane	2,89
Amino-4 nitro-4' tolane	2,74

Au lieu d'utiliser, comme pour les *trans*-amino-4 stilbènes dans le mémoire précédent, les constantes σ définies par HAMMETT, nous avons préféré utiliser les constantes σ_0 définies par TAFT (2). On sait, en effet, que les constantes σ ont été déterminées dans un cas, celui de l'acide benzoïque, où il existe une interaction de conjugaison entre la fonction et certains substituants donneurs d'électrons. TAFT a déterminé les valeurs σ_0 pour des composés où de telles interactions sont impossibles. Il a obtenu les valeurs σ_0 des substituants en *méta* en étudiant 88 réactions, considérant pour chaque réaction au moins 4 de ces substituants. Pour les substituants en *para*, les valeurs σ_0 ont été déterminées à partir de 4 réactions, les fonctions étant alors séparées du noyau benzénique par un groupement méthylénique supprimant l'exaltation de conjugaison possible. Les constantes σ_0 ainsi déterminées font donc intervenir uniquement l'effet inductif du substituant et le seul effet de conjugaison du substituant et du noyau benzénique. En outre, ces constantes tiennent compte des effets de solvant puisque, suivant le type de solvant, on doit utiliser telle ou telle valeur de la constante σ_0 du substituant.

Ces constantes (en particulier pour les substituants *para*) ne s'appliquent pas uniquement au cas où un méthylène se trouve entre la fonction et le cycle; on peut les utiliser chaque fois qu'il n'y a pas interaction entre le substituant et la fonction. Nous pouvons considérer que nous sommes dans ce cas du fait de l'éloignement du substituant et de la fonction.

Cependant, afin de pouvoir comparer entre eux les résultats obtenus pour les dérivés du *trans*-stilbène et pour ceux du tolane, nous avons calculé, de nouveau, les paramètres de l'équation de HAMMETT, dans le cas des *trans*-amino-4 stilbènes, en utilisant les σ_0 de TAFT. Les résultats diffèrent assez peu de ceux obtenus avec les σ de HAMMETT; en effet, nous trouvons, pour les deux principaux paramètres, les valeurs suivantes :

Constante de réaction $\rho = 0,435$ (au lieu de 0,422)
Coefficient de corrélation $r = 0,996$ (au lieu de 0,995)

La seule différence concerne le substituant NO_2-4' ; avec les σ de HAMMETT, nous n'avions pas utilisé la valeur du pK_{BH^+} du *trans*-amino-4 nitro-4' stilbène, car le point correspondant au substituant NO_2-4' se trouvait au-dessus de la droite représentant $pK = f(\sigma)$. Nous avons conclu que, dans le cas des *trans*-stilbènes, le substituant NO_2-4' avait une valeur voisine du σ de HAMMETT, quoique légèrement supérieure. Si nous utilisons les σ_0 de TAFT, nous constatons que le point correspondant, au substituant NO_2-4' , se trouve sur la droite $pK = f(\sigma_0)$. Nous pouvons donc utiliser la valeur du pK_{BH^+} de l' amino-4 nitro-4' stilbène. Cela signifie que, contrairement au cas de l'aniline, l'interaction des effets de conjugaison des groupements NO_2 et NH_2 est négligeable. Il en est de même en ce qui concerne l' amino-4 nitro-4' tolane; en utilisant la constante σ_0 , le point correspondant au substituant NO_2-4' se trouve sur la droite représentant $pK = f(\sigma_0)$.

Grâce à la méthode des moindres carrés, nous pouvons déterminer les différents paramètres caractérisant la précision de l'équation de HAMMETT.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Constante de réaction $\rho = 0,360$
Coefficient de corrélation $r = 0,997$
Déviation standard $s = 0,011$
Erreur absolue sur p $s_p = 0,011$

$$pK_0 = -3,93$$

avec

$$N = 8 \text{ amino-4 tolannes.}$$

L'équation de HAMMETT s'applique donc très correctement aux amino-4 tolannes.

Discussion des résultats.

Les valeurs obtenues pour les pK_{BH^+} des amino-4 tolannes (3,18 à 2,74) sont plus faibles que celles obtenues pour les *trans*-amino-4 stilbènes correspondants (3,95 à 3,43). Les amino-4 tolannes sont donc ses bases encore plus faibles que les *trans*-amino-4 stilbènes.

La constante de réaction des amino-4 tolannes (0,360) est également plus faible que celle des *trans*-amino-4 stilbènes (0,435). Elle correspond, en outre, à une très forte diminution si on la compare à celle de l'aniline déterminée dans les mêmes conditions (2,93). La transmission des effets électroniques à travers la molécule de tolane est donc fortement atténuée, encore plus qu'à travers la molécule de *trans*-stilbène.

La molécule de tolane étant plane [cf. spectre de rayons X de ROBERTSON et WOODWARD (3)], nous avons cherché si, comme dans le cas des *trans*-amino-4 stilbènes, l'augmentation de la distance entre le substituant et le centre réactionnel n'est pas la cause de la forte diminution de la constante de réaction.

Nous avons vu, dans le précédent mémoire, qu'en comparant les constantes de réaction de l'aniline et d'autres amines aromatiques, déterminées dans les mêmes conditions, on obtenait, à partir d'une relation établie par HAMMETT (11), le rapport suivant :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 \quad (1)$$

d_1 et d_2 étant les distances du substituant au centre réactionnel.

Dans le cas des *trans*-amino-4 stilbènes, nous obtenons :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = 6,74 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 = 6,70.$$

La relation (1) étant vérifiée, la forte diminution de la constante de réaction semble due à la seule augmentation de la distance entre le substituant et le centre réactionnel.

En ce qui concerne les amino-4 tolannes, nous obtenons :

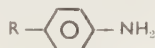
$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = 8,14 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 = 6,30.$$

La différence des rapports montre que la forte diminution de la constante de réaction pour les amino-4 tolannes n'est pas due uniquement à l'augmentation de la distance entre le substituant et la fonction. En effet, le rapport ρ_1/ρ_2 est beaucoup plus grand que le rapport $(d_2/d_1)_2$, donc ρ_2 est trop petit. Puisque $\rho_1 = 2,93$, on devrait trouver $\rho_2 = 0,465$ au lieu de la valeur déterminée expérimentalement : 0,360.

Il faut donc admettre qu'une cause supplémentaire s'ajoute à l'augmentation de la distance entre le substituant et le centre réactionnel. Cette cause semble être la plus mauvaise transmission des effets électroniques par la triple liaison acétylénique que par la double liaison éthylénique. Cette action est telle qu'elle diminue la constante de réaction de 0,1.

Calcul des constantes $\bar{\sigma}_0$ des substituants phényléthynyle.

On peut considérer les amino-4 tolannes comme des anilines substituées du type :



avec



Il est alors possible de calculer les constantes $\bar{\sigma}_0$ caractérisant les substituants R. En effet, nous connaissons la constante de réaction des anilines ($\rho = 2,93$) et nous avons déterminé le pK_{BH^+} de l'aniline à 20° et en solution hydroalcoolique à 50 % en poids : $pK = 4,17$.

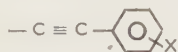
Nous avons donc :

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{4,17 - pK}{2,93}.$$

Les différentes valeurs de $\bar{\sigma}_0$ ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Constantes $\bar{\sigma}_0$ des groupements phényléthynyle.



X	$\bar{\sigma}_0$
H-4'	+ 0,386
NH ₂ -4'	+ 0,338
CH ₃ -4'	+ 0,375
Cl-4'	+ 0,416
Br-4'	+ 0,420
Cl-3'	+ 0,433
Br-3'	+ 0,437
NO ₂ -4'	+ 0,488

Étude des tolannes disubstitués en *para*, en spectroscopie ultraviolette et infrarouge.

1) Résultats en spectroscopie ultraviolette.

Nous avons déterminé les spectres des tolannes disubstitués dans l'éthanol comme solvant.

Le spectre du tolane présente une structure fine très importante due aux interactions de vibrations. On trouve dans le spectre du tolane un grand nombre de petits maximums ou de points d'inflexion dus à ces interactions et une bande importante dont le maximum est à 279 m μ .

Dès que l'on introduit au moins un substituant sur l'un des noyaux, la structure fine disparaît et le spectre ne comprend plus que deux maximums : l'un, très faible, et qui parfois n'est qu'un point d'inflexion, se situe entre 220 et 250 m μ ; l'autre, très important, se place généralement au delà de 310 m μ . La position dépendant du ou des substituants introduits sur le noyau benzénique.

Lorsque BERRY, BROCKLEHURST et BURAWOY (4) d'une part et SKULSKI (5) d'autre part, ont comparé les spectres ultraviolets des nitro- et amino-benzènes, *trans*-stilbènes et -tolannes, ils ont considéré, pour ces derniers, les déplacements de la bande la plus importante dont le maximum est à 279 m μ . On peut considérer que cette bande d'absorption correspond à une transition identique à celle qui est responsable de la bande à 203,5 m μ dans le benzène et de la bande à 293 m μ dans le *trans*-stilbène, c'est-à-dire du type $^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}$ [d'après JAFFE et ORCHIN (13)].

Pour étudier l'interaction des effets de substitution, nous nous sommes donc intéressés aux déplacements de la bande d'absorption dont le maximum est à 279 m μ , car elle correspond à la même transition que la bande A du *trans*-stilbène, ce qui nous permet de comparer les résultats obtenus avec les tolannes substitués dans les deux cas.

Nous avons rassemblé, dans le tableau III, pour chaque tolane disubstitué, le déplacement provoqué par chaque substituant ($\Delta\lambda'$ et $\Delta\lambda''$), le déplacement correspondant à la somme des déplacements de chaque substituant ($\Delta\lambda_2$), le déplacement effectivement observé ($\Delta\lambda_1$) et s'il y a lieu l'exaltation.

Parmi tous les substituants étudiés, un seul est un attracteur d'électrons, c'est le groupement NO₂. Tous les autres sont, du point de vue des effets de conjugaison, des donneurs d'électrons. Si nous les classons par ordre croissant du déplacement produit sur la bande principale du tolane, nous avons :



Nous diviserons donc les tolannes en deux catégories : ceux qui possèdent deux substituants ayant des effets électroniques inverses, et ceux qui ont des substituants dont les effets électroniques sont de même sens.

a) Les deux substituants ont des effets de conjugaison inverses.

Le seul accepteur d'électrons étudié étant le substituant NO₂, tous les composés de ce type sont des nitro-4 tolannes substitués en 4' par un donneur d'électrons.

On constate, dans ce cas, un déplacement assez important pour la bande à 279 m μ , puisqu'il varie suivant le substituant de 43 à 110 m μ . Mais la règle, établie par DOUB et VANDENBELT (6) pour les dérivés du benzène, qui s'applique parfaitement aux *trans*-nitro-4 stilbènes substitués, est mal suivie par les nitro-4 tolannes. En effet, le déplacement observé devrait être d'autant plus grand que le pouvoir donneur d'électrons du substituant est plus fort. Si cela se vérifie avec les substituants donneurs d'électrons les plus forts, la règle ne s'applique plus aux donneurs d'électrons les plus faibles, puisque nous obtenons un déplacement plus important avec CH₃ qu'avec Cl ou Br. On n'observe une exaltation du déplacement que

TABLEAU III



Effet de la disubstitution sur le spectre ultraviolet des tolanes dans l'alcool absolu.

X	Déplacement en $\mu\mu$ pour X ($\Delta\lambda'$) (avec Y = H)	Y	Déplacement en $\mu\mu$ pour Y ($\Delta\lambda''$) (avec X = H)	Somme des déplacements $\Delta\lambda_2 = \Delta\lambda' + \Delta\lambda''$	Déplacement observé en $\mu\mu$ ($\Delta\lambda_1$)	Exaltation
NO ₂	46	Cl	23	69	43	31
NO ₂	46	Br	24	70	46	
NO ₂	46	CH ₃	21	67	53	
NO ₂	46	NH ₂	33	79	110	
NO ₂	46	NO ₂	46	92	49	
NH ₂	33	Cl	23	56	39	
NH ₂	33	Br	24	57	41	
NH ₂	33	CH ₃	21	54	32	
NH ₂	33	NH ₂	33	66	33	

pour le substituant donneur d'électrons le plus fort : NH₂. On obtient, pour le nitro-4 amino-4' tolane, une exaltation de 31 $\mu\mu$, alors que, dans le cas du *trans*-nitro-4 amino-4' stilbène, elle était de 54 $\mu\mu$. Ce résultat confirme les conclusions de l'application de l'équation de HAMMETT aux amino-4 tolanes : la transmission des effets électroniques est pour les tolanes plus mauvaise que pour les *trans*-stilbènes.

Nous avons également étudié le cas des substituants Cl et Br en position 3'; on obtient un déplacement à peu près identique à celui qui est obtenu avec le substituant en 4', quoique légèrement inférieur (respectivement 39 et 42 $\mu\mu$ au lieu de 43 et 46 $\mu\mu$).

b) Les deux substituants ont des effets électroniques de même sens.

Dans ce cas, le déplacement observé est, selon DOUB et VANDENBELT (6), de l'ordre du déplacement observé pour le dérivé monosubstitué le plus déplacé. Cette règle s'applique correctement, aussi bien lorsque les deux substituants sont des attracteurs d'électrons (dinitro-4,4' tolane, $\Delta\lambda_1 = 49 \mu\mu$), que lorsque les deux substituants sont des donneurs d'électrons (diamino-4,4' tolane, $\Delta\lambda_1 = 33 \mu\mu$).

Cependant, dans le cas des substituants Cl et Br, nous obtenons un déplacement plus important; il n'est que légèrement inférieur à la somme des déplacements dus à chaque substituant. Lorsque Cl et Br sont en position 3', les déplacements obtenus sont identiques à ceux qui sont obtenus avec Cl et Br en position 4' (41 et 42 $\mu\mu$ au lieu de 39 et 41 $\mu\mu$).

Nous avons cherché à obtenir une relation quantitative de l'effet d'interaction des substituants. Comme dans le cas des *trans*-stilbènes disubstitués, nous avons cherché à construire la droite représentant $\Delta\lambda_1 = f(\Delta\lambda' \times \Delta\lambda'')$ en considérant les tolanes dont les deux substituants ont des effets électroniques inverses. Les points obtenus ne vérifient absolument pas l'équation ci-dessus. Nous n'obtenons pas une droite, mais des points répartis sans aucun ordre. Le déplacement observé pour les composés disubstitués du tolane n'est donc pas une fonction du déplacement produit séparément par les substituants dans les composés monosubstitués.

2) Résultats en spectroscopie infrarouge.

Nous avons déterminé les spectres infrarouges des nitro-4 tolanes et des amino-4 tolanes préparés. Nous avons constaté que les bandes d'absorption caractéristiques des groupements NO₂ (1340 cm⁻¹) et NH₂ (3450 et 3485 cm⁻¹) ne subissent aucune variation quand on fait varier le substituant en 4'.

En conclusion, aussi bien l'application de l'équation de HAMMETT aux amino-4 tolanes, que l'étude des tolanes disubstitués en spectroscopie ultraviolette et infrarouge, montre que la transmission des effets électroniques à travers la molécule de tolane est très atténuée, encore plus qu'à travers la molécule de *trans*-stilbène. Pour confirmer ce résultat, nous avons cherché à déterminer le moment d'interaction de l'amino-4 nitro-4' tolane.

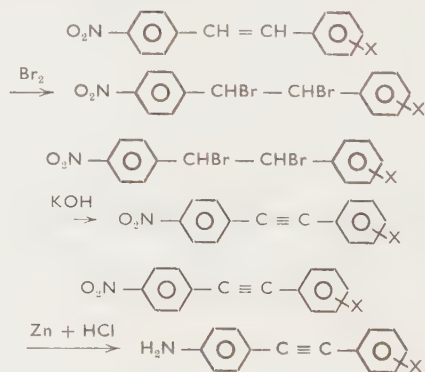
Si LUMBROSO (10) a pu déterminer les moments dipolaires du nitro-4 tolane ($\mu = 2,08$ D) et de l'amino-4 tolane ($\mu = 4,36$ D), il n'a pu obtenir le moment dipolaire de l'amino-4 nitro-4' tolane, ni par suite son moment d'interaction, ce composé étant trop peu soluble dans les solvants usuels.

Ce mémoire recouvre en partie la thèse de doctorat de l'un de nous (H. VESCHAMBRE) (Thèse de Doctorat-ès-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, soutenance probable 1967).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) Préparation des tolanes disubstitués.

Les différents tolanes disubstitués ont été préparés à partir des *trans*-nitro-4 stilbènes suivant le schéma ci-dessous :

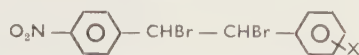


a) Préparation des diphenyl-1,2 dibromo-1,2 éthanes.

On dissout 0,4 mole de *trans*-nitro-4 stilbène substitué dans 130 à 150 cm³ de chloroforme sec. On ajoute, en agitant, 3 cm³ de brome et on laisse au repos à la température ambiante pendant 3 h.

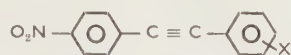
On évapore le chloroforme et recristallise le solide obtenu dans le toluène.

TABLEAU IV



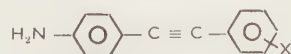
X	F°	F (Litt.) ou formule brute	Analyse
H-4'	195-197	195-197° (7)	
NO ₂ -4'	281-283	283° (8)	
CH ₃ -4'	176-177	C ₁₆ H ₁₃ Br ₂ NO ₂	Calc. %: C 45,14 H 3,28 N 3,51 Br 40 Tr. : 44,87 3,37 3,56 39,65
Cl-4'	228-229	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ ClNO ₂	Calc. %: C 40,04 H 2,38 N 3,34 Br 38,15 Cl 8,46 Tr. : 39,96 2,53 3,42 38,47 8,48
Br-4'	234-235	C ₁₄ H ₁₀ Br ₃ NO ₂	Calc. %: C 36,30 H 2,40 N 2,86 Br 51,60 Tr. : 36,50 2,41 3,02 51,10
Cl-3'	178-179	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ ClNO ₂	Calc. %: C 40,04 H 2,38 N 3,34 Br 38,15 Cl 8,46 Tr. : 39,98 2,50 3,06 38,46 8,78
Br-4'	186-187	C ₁₄ H ₁₀ Br ₃ NO ₂	Calc. %: C 36,30 H 2,40 N 2,86 Br 51,60 Tr. : 36,49 2,32 2,83 51,79
OCH ₃ -4'	152-153	C ₁₆ H ₁₃ Br ₂ NO ₃	Calc. %: C 43,41 H 3,15 N 3,38 Br 38,51 Tr. : 43,39 3,19 3,42 37,99

TABLEAU V



X	F°	F (Litt.) ou formule brute	Analyse
H-4'	121-122	121-122° (4)	
NO ₂ -4'	211-212	210-212° (8)	
CH ₃ -4'	155-156	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂	Calc. %: C 75,93 H 4,67 N 5,90 Tr. : 75,61 4,75 5,98
Cl-4'	162-163	C ₁₄ H ₈ ClNO ₂	Calc. %: C 65,25 H 3,12 N 5,43 Cl 13,75 Tr. : 64,97 3,10 5,31 13,75
Br-4'	200-201	C ₁₄ H ₈ BrNO ₂	Calc. %: C 55,65 H 2,67 N 4,64 Br 26,45 Tr. : 55,36 2,79 4,67 26,18
Cl-3'	101-102	C ₁₄ H ₈ ClNO ₂	Calc. %: C 65,25 H 3,12 N 5,43 Cl 13,75 Tr. : 64,95 3,36 5,26 13,50
Br-3'	99-100	C ₁₄ H ₈ BrNO ₂	Calc. %: C 55,65 H 2,67 N 4,64 Br 26,45 Tr. : 55,48 2,88 4,53 26,42

TABLEAU VI



X	F°	F (Litt.) ou formule brute	Analyse
H-4'	128-129	127-128° (4)	
NO ₂ -4'	210-212	210-212° (4)	
NH ₂ -4'	233-235	236° (9)	
CH ₃ -4'	182-183	C ₁₃ H ₁₃ N	Calc. %: C 86,91 H 6,32 N 6,76 Tr. : 86,75 6,38 6,82
Cl-4'	166-167	C ₁₄ H ₁₀ ClN	Calc. %: C 73,85 H 4,43 N 6,15 Cl 15,57 Tr. : 73,52 4,37 6,19 15,49
Br-4'	183-184	C ₁₄ H ₁₀ BrN	Calc. %: C 61,56 H 4,06 N 5,11 Br 29,25 Tr. : 61,33 3,80 5,16 28,90
Cl-3'	74-75	C ₁₄ H ₁₀ ClN	Calc. %: C 73,85 H 4,43 N 6,15 Cl 15,57 Tr. : 73,70 4,55 5,90 15,61
Br-3'	84-85	C ₁₄ H ₁₀ BrN	Calc. %: C 61,56 H 4,06 N 5,11 Br 29,25 Tr. : 61,73 3,90 4,80 28,95

Le bis-(nitro-4 phényl)-1,2 bromo-1,2 éthane a été préparé selon la méthode de P. RUGLI et F. LANG (8).

Les différents diphenyl dibromo éthanes préparés sont rassemblés dans le tableau IV.

b) Préparation des nitro-4 tolannes.

0,13 mole de diphenyl-1,2 dibromo-1,2 éthane sont mis en suspension dans 150 cm³ de méthanol bouillant. On ajoute goutte à goutte, en maintenant l'ébullition, une solution de 3 g de potasse dans 30 cm³ de méthanol.

L'ébullition est maintenue plusieurs jours. On évapore le méthanol, et reprend le résidu solide par l'eau, on filtre et recristallise le solide restant dans du méthanol.

Le dinitro-4,4' tolane a été préparé selon la méthode de R. BELCHER, M. KAPEL et A. J. NUTTEN (9).

Tous les spectres infrarouges des nitro-4 tolannes préparés selon ces procédés, présentent la bande caractéristique de la liaison $C \equiv C$ à 2 220 cm⁻¹, ainsi que la bande caractéristique de NO₂ (1 340 cm⁻¹) et des substituants.

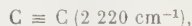
Tous les nitro-4 tolannes préparés sont rassemblés dans le tableau V.

c) Préparation des amino-4 tolannes.

0,02 mole de nitro-4 tolane substitué est mise en suspension dans 30 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute, en agitant et par petites portions, 10 g de poudre de zinc; puis, goutte à goutte, 40 g d'acide chlorhydrique concentré, la température étant maintenue entre 15 et 20°. On continue l'agitation pendant une nuit. Ensuite on filtre la solution et lave la poudre de zinc non attaquée avec de l'alcool à 50 %. A la solution filtrée, on ajoute 50 cm³ d'acide sulfurique à 25 %. Il se forme un précipité blanc de sulfate d' amino-4 tolane. Celui-ci est filtré, puis traité par une solution de soude en excès. Par filtration, on obtient l' amino-4 tolane substitué qui est recristallisé dans le mélange hydroalcoolique.

L' amino-4 nitro-4' tolane a été préparé selon le procédé de L. M. LITVINENKO, V. F. LEVTCHEV et A. N. ANDROSOV (7).

Les spectres infrarouges de tous les amino-4 tolannes préparés présentent les bandes caractéristiques de la liaison



du groupement NH₂ (3 405 et 3 485 cm⁻¹), ainsi que de chaque substituant.

Les amino-4 tolannes préparés selon ces procédés sont réunis dans le tableau VI.

2) Détermination des pK.

Les pK sont déduits des courbes de titrage des solutions hydroalcooliques des amines par une solution d'acide chlorhydrique N/10.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre à lecture directe (pH-mètre 4 Radiometer). Les électrodes utilisées sont le couple électrode de verre-électrode de référence au calomel. La température est maintenue à 20° à l'aide d'un thermostat. Les pH obtenus sont diminués de 0,17 unité pH pour tenir compte du potentiel de jonction liquide [échelle de BATES (12)].

Les solutions d' amino-4 tolannes sont diluées (M/500 ou M/1 000), ce qui permet de confondre activité et concentration, car l'erreur commise est inférieure à l'erreur expérimentale.

Les solutions d'acide chlorhydrique sont préparées à partir d'eau distillée bouillie et dégazée. L'acide chlorhydrique est versé à l'aide d'une burette de 2 cm³ graduée au 2/100 de cm³.

Les courbes sont faites deux fois pour vérification. Les procédés de calcul utilisés pour la détermination des pK sont identiques à ceux qui ont été exposés dans le précédent mémoire (1).

3) Spectres ultraviolets et infrarouges.

Les spectres ultraviolets des tolannes ont été réalisés avec l'éthanol comme solvant sur un spectrophotomètre Optica CF 4.

Les spectres infrarouges des tolannes ont été réalisés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337 dans le chloroforme.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. VESCHAMBRE et A. KERGOMARD, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 336.
- (2) R. W. TAFT Jr., *J. phys. Chem.*, 1960, p. 1805.
- (3) J. M. ROBERTSON et I. WOODWARD, *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A 164, 436.
- (4) R. W. H. BERRY, P. BROCKLEHURST et A. BURAWOY, *Tetrahedron*, 1960, 10, 109.
- (5) I. SKULSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1960, 10, 201.
- (6) L. DOUB et J. M. VANDENBELT, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 2714.
- (7) L. M. LITVINENKO, V. F. LEVTCHEV et A. N. ANDROSOV, *Zh. Obsch. Khim.*, 1958, 28, 2046.
- (8) P. RUGLI et F. LANG, *Helv. chim. Acta*, 1938, 21, 38.
- (9) R. BELCHER, M. KAPEL et A. J. NUTTEN, *Anal. chim. Acta.*, 1953, 18, 122.
- (10) H. LUMBRISO, Communication personnelle.
- (11) L. P. HAMMETT, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, 59, 96.
- (12) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. phys. Chem.*, 1963, 67, 1833.
- (13) H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*, John Wiley, New York, 1962, p. 279.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 1^{er} trimestre 1967
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

N° 25. — La transmission des effets électroniques dans les tolannes substitués,

par Henri VESCHAMBRE, Gérard DAUPHIN et Alain KERGOMARD.

(Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand.)

(Manuscrit reçu le 1.8.66.)

On a étudié l'influence d'un substituant d'un noyau aromatique du tolane sur des fonctions placées sur l'autre noyau et on a comparé les résultats avec ceux qui avaient été obtenus précédemment dans le cas des *trans*-stilbènes.

L'étude de la basicité des amino-4 tolannes montre une transmission des effets électroniques par la triple liaison plus mauvaise que par la double liaison.

Les spectres ultraviolets sont aussi caractérisés par un effet d'interaction des substituants inférieur à celui qui est observé sur les dérivés du *trans*-stilbène.

Dans un précédent mémoire (1) nous avons étudié la transmission des effets électroniques dans les *trans*-stilbènes disubstitués, composés dans lesquels les deux noyaux benzéniques (l'un portant la fonction et l'autre, le substituant) sont séparés par une liaison éthylénique. Nous nous sommes posé le même problème dans le cas où les deux noyaux sont séparés par une liaison acétylénique et nous avons comparé les résultats obtenus dans les deux cas.

Nous avons donc étudié la transmission des effets électroniques dans les tolannes disubstitués.



Y : NO_2 ou NH_2
X : H-4', CH_3 -4', Cl-4', Br-4', NO_2 -4', NH_2 -4', Cl-3', Br-3'

Nous avons utilisé les mêmes méthodes que dans le cas

des *trans*-stilbènes : application de l'équation de HAMMETT à la basicité des amino-4 tolannes, étude en spectroscopie ultraviolette et infrarouge des tolannes disubstitués, détermination du moment d'interaction à l'aide des moments dipolaires.

Basicité des amino-4 tolannes.

Nous avons déterminé le pK_{BH^+} d'un certain nombre d'amino-4 tolannes (mélange hydro-alcoolique à 50 % en poids et à 20°) pour appliquer l'équation de HAMMETT :

$$pK = pK_0 - \rho\sigma.$$

Le tableau I donne les pK des amino-4 tolannes étudiés.

TABLEAU I

pK_{BH^+} des amino-4 tolannes déterminés en solution hydro-alcoolique à 50 % en poids et à 20°.

Amines	pK_{BH^+}
Amino-4 tolane	3,04
Diamino-4,4' tolane	3,18
Amino-4 méthyle-4' tolane	3,07
Amino-4 chloro-4' tolane	2,95
Amino-4 chloro-3' tolane	2,90
Amino-4 bromo-4' tolane	2,94
Amino-4 bromo-3' tolane	2,89
Amino-4 nitro-4' tolane	2,74

Au lieu d'utiliser, comme pour les *trans*-amino-4 stilbènes dans le mémoire précédent, les constantes σ définies par HAMMETT, nous avons préféré utiliser les constantes σ_0 définies par TAFT (2). On sait, en effet, que les constantes σ ont été déterminées dans un cas, celui de l'acide benzoïque, où il existe une interaction de conjugaison entre la fonction et certains substituants donneurs d'électrons. TAFT a déterminé les valeurs σ_0 pour des composés où de telles interactions sont impossibles. Il a obtenu les valeurs σ_0 des substituants en *méta* en étudiant 88 réactions, considérant pour chaque réaction au moins 4 de ces substituants. Pour les substituants en *para*, les valeurs σ_0 ont été déterminées à partir de 4 réactions, les fonctions étant alors séparées du noyau benzénique par un groupement méthylénique supprimant l'exaltation de conjugaison possible. Les constantes σ_0 ainsi déterminées font donc intervenir uniquement l'effet inductif du substituant et le seul effet de conjugaison du substituant et du noyau benzénique. En outre, ces constantes tiennent compte des effets de solvant puisque, suivant le type de solvant, on doit utiliser telle ou telle valeur de la constante σ_0 du substituant.

Ces constantes (en particulier pour les substituants *para*) ne s'appliquent pas uniquement au cas où un méthylène se trouve entre la fonction et le cycle; on peut les utiliser chaque fois qu'il n'y a pas interaction entre le substituant et la fonction. Nous pouvons considérer que nous sommes dans ce cas du fait de l'éloignement du substituant et de la fonction.

Cependant, afin de pouvoir comparer entre eux les résultats obtenus pour les dérivés du *trans*-stilbène et pour ceux du tolane, nous avons calculé, de nouveau, les paramètres de l'équation de HAMMETT, dans le cas des *trans*-amino-4 stilbènes, en utilisant les σ_0 de TAFT. Les résultats diffèrent assez peu de ceux obtenus avec les σ de HAMMETT; en effet, nous trouvons, pour les deux principaux paramètres, les valeurs suivantes :

Constante de réaction $\rho = 0,435$ (au lieu de 0,422)
Coefficient de corrélation $r = 0,996$ (au lieu de 0,995)

La seule différence concerne le substituant NO_2-4' ; avec les σ de HAMMETT, nous n'avions pas utilisé la valeur du pK_{BH^+} du *trans*-amino-4 nitro-4' stilbène, car le point correspondant au substituant NO_2-4' se trouvait au-dessus de la droite représentant $pK = f(\sigma)$. Nous avons conclu que, dans le cas des *trans*-stilbènes, le substituant NO_2-4' avait une valeur voisine du σ de HAMMETT, quoique légèrement supérieure. Si nous utilisons les σ_0 de TAFT, nous constatons que le point correspondant, au substituant NO_2-4' , se trouve sur la droite $pK = f(\sigma_0)$. Nous pouvons donc utiliser la valeur du pK_{BH^+} de l'amino-4 nitro-4' stilbène. Cela signifie que, contrairement au cas de l'aniline, l'interaction des effets de conjugaison des groupements NO_2 et NH_2 est négligeable. Il en est de même en ce qui concerne l'amino-4 nitro-4' tolane; en utilisant la constante σ_0 , le point correspondant au substituant NO_2-4' se trouve sur la droite représentant $pK = f(\sigma_0)$.

Grâce à la méthode des moindres carrés, nous pouvons déterminer les différents paramètres caractérisant la précision de l'équation de HAMMETT.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Constante de réaction $\rho = 0,360$
Coefficient de corrélation $r = 0,997$
Déviation standard $s = 0,011$
Erreur absolue sur p $s_p = 0,011$

$$pK_0 = -3,03$$

avec

$$N = 8 \text{ amino-4 tolannes.}$$

L'équation de HAMMETT s'applique donc très correctement aux amino-4 tolannes.

Discussion des résultats.

Les valeurs obtenues pour les pK_{BH^+} des amino-4 tolannes (3,18 à 2,74) sont plus faibles que celles obtenues pour les *trans*-amino-4 stilbènes correspondants (3,95 à 3,43). Les amino-4 tolannes sont donc ses bases encore plus faibles que les *trans*-amino-4 stilbènes.

La constante de réaction des amino-4 tolannes (0,360) est également plus faible que celle des *trans*-amino-4 stilbènes (0,435). Elle correspond, en outre, à une très forte diminution si on la compare à celle de l'aniline déterminée dans les mêmes conditions (2,93). La transmission des effets électroniques à travers la molécule de tolane est donc fortement atténuée, encore plus qu'à travers la molécule de *trans*-stilbène.

La molécule de tolane étant plane [cf. spectre de rayons X de ROBERTSON et WOODWARD (3)], nous avons cherché si, comme dans le cas des *trans*-amino-4 stilbènes, l'augmentation de la distance entre le substituant et le centre réactionnel n'est pas la cause de la forte diminution de la constante de réaction.

Nous avons vu, dans le précédent mémoire, qu'en comparant les constantes de réaction de l'aniline et d'autres amines aromatiques, déterminées dans les mêmes conditions, on obtenait, à partir d'une relation établie par HAMMETT (11), le rapport suivant :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 \quad (1)$$

d_1 et d_2 étant les distances du substituant au centre réactionnel.

Dans le cas des *trans*-amino-4 stilbènes, nous obtenons :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = 6,74 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 = 6,70.$$

La relation (1) étant vérifiée, la forte diminution de la constante de réaction semble due à la seule augmentation de la distance entre le substituant et le centre réactionnel.

En ce qui concerne les amino-4 tolannes, nous obtenons :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = 8,14 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 = 6,30.$$

La différence des rapports montre que la forte diminution de la constante de réaction pour les amino-4 tolannes n'est pas due uniquement à l'augmentation de la distance entre le substituant et la fonction. En effet, le rapport ρ_1/ρ_2 est beaucoup plus grand que le rapport $(d_2/d_1)_2$, donc ρ_2 est trop petit. Puisque $\rho_1 = 2,93$, on devrait trouver $\rho_2 = 0,465$ au lieu de la valeur déterminée expérimentalement : 0,360.

Il faut donc admettre qu'une cause supplémentaire s'ajoute à l'augmentation de la distance entre le substituant et le centre réactionnel. Cette cause semble être la plus mauvaise transmission des effets électroniques par la triple liaison acétylénique que par la double liaison éthylénique. Cette action est telle qu'elle diminue la constante de réaction de 0,1.

Calcul des constantes $\bar{\sigma}_0$ des substituants phényléthynyle.

On peut considérer les amino-4 tolannes comme des anilines substituées du type :



avec



Il est alors possible de calculer les constantes $\bar{\sigma}_0$ caractérisant les substituants R. En effet, nous connaissons la constante de réaction des anilines ($\rho = 2,93$) et nous avons déterminé le pK_{BH+} de l'aniline à 20° et en solution hydroalcoolique à 50 % en poids : $pK = 4,17$.

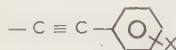
Nous avons donc :

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{4,17 - pK}{2,93}$$

Les différentes valeurs de $\bar{\sigma}_0$ ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Constantes $\bar{\sigma}_0$ des groupements phényléthynyle.



X	$\bar{\sigma}_0$
H-4'	+ 0,386
NH ₂ -4'	+ 0,338
CH ₃ -4'	+ 0,375
Cl-4'	+ 0,416
Br-4'	+ 0,420
Cl-3'	+ 0,433
Br-3'	+ 0,437
NO ₂ -4'	+ 0,488

Étude des tolannes disubstitués en *para*, en spectroscopie ultraviolette et infrarouge.

1) Résultats en spectroscopie ultraviolette.

Nous avons déterminé les spectres des tolannes disubstitués dans l'éthanol comme solvant.

Le spectre du tolane présente une structure fine très importante due aux interactions de vibrations. On trouve dans le spectre du tolane un grand nombre de petits maximums ou de points d'inflexion dus à ces interactions et une bande importante dont le maximum est à 279 mμ.

Dès que l'on introduit au moins un substituant sur l'un des noyaux, la structure fine disparaît et le spectre ne comprend plus que deux maximums : l'un, très faible, et qui parfois n'est qu'un point d'inflexion, se situe entre 220 et 250 mμ ; l'autre, très important, se place généralement au delà de 310 mμ. La position dépendant du ou des substituants introduits sur le noyau benzénique.

Lorsque BERRY, BROCKLEHURST et BURAWOY (4) d'une part et SKULSKI (5) d'autre part, ont comparé les spectres ultraviolets des nitro- et amino-benzènes, *trans*-stilbènes et -tolannes, ils ont considéré, pour ces derniers, les déplacements de la bande la plus importante dont le maximum est à 279 mμ. On peut considérer que cette bande d'absorption correspond à une transition identique à celle qui est responsable de la bande à 203,5 mμ dans le benzène et de la bande à 293 mμ dans le *trans*-stilbène, c'est-à-dire du type $^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}$ [d'après JAFFE et ORCHIN (13)].

Pour étudier l'interaction des effets de substitution, nous nous sommes donc intéressés aux déplacements de la bande d'absorption dont le maximum est à 279 mμ, car elle correspond à la même transition que la bande A du *trans*-stilbène, ce qui nous permet de comparer les résultats obtenus avec les mêmes substituants dans les deux cas.

Nous avons rassemblé, dans le tableau III, pour chaque tolane disubstitué, le déplacement provoqué par chaque substituant ($\Delta\lambda'$ et $\Delta\lambda''$), le déplacement correspondant à la somme des déplacements de chaque substituant ($\Delta\lambda_2$), le déplacement effectivement observé ($\Delta\lambda_1$) et s'il y a lieu l'exaltation.

Parmi tous les substituants étudiés, un seul est un attracteur d'électrons, c'est le groupement NO₂. Tous les autres sont, du point de vue des effets de conjugaison, des donneurs d'électrons. Si nous les classons par ordre croissant du déplacement produit sur la bande principale du tolane, nous avons :



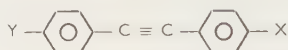
Nous diviserons donc les tolannes en deux catégories : ceux qui possèdent deux substituants ayant des effets électroniques inverses, et ceux qui ont des substituants dont les effets électroniques sont de même sens.

a) Les deux substituants ont des effets de conjugaison inverses.

Le seul accepteur d'électrons étudié étant le substituant NO₂, tous les composés de ce type sont des nitro-4 tolannes substitués en 4' par un donneur d'électrons.

On constate, dans ce cas, un déplacement assez important pour la bande à 279 mμ, puisqu'il varie suivant le substituant de 43 à 110 mμ. Mais la règle, établie par DOUB et VANDENBELT (6) pour les dérivés du benzène, qui s'applique parfaitement aux *trans*-nitro-4 stilbènes substitués, est mal suivie par les nitro-4 tolannes. En effet, le déplacement observé devrait être d'autant plus grand que le pouvoir donneur d'électrons du substituant est plus fort. Si cela se vérifie avec les substituants donneurs d'électrons les plus forts, la règle ne s'applique plus aux donneurs d'électrons les plus faibles, puisque nous obtenons un déplacement plus important avec CH₃ qu'avec Cl ou Br. On n'observe une exaltation du déplacement que

TABLEAU III



Effet de la disubstitution sur le spectre ultraviolet des tolannes dans l'alcool absolu.

X	Déplacement en mμ pour X (Δλ') (avec Y = H)	Y	Déplacement en mμ pour Y (Δλ'') (avec X = H)	Somme des déplacements Δλ ₂ = Δλ' + Δλ''	Déplacement observé en mμ (Δλ ₁)	Exaltation
NO ₂	46	Cl	23	69	43	31
NO ₂	46	Br	24	70	46	
NO ₂	46	CH ₃	21	67	53	
NO ₂	46	NH ₂	33	79	110	
NO ₂	46	NO ₂	46	92	49	
NH ₂	33	Cl	23	56	39	
NH ₂	33	Br	24	57	44	
NH ₂	33	CH ₃	21	54	32	
NH ₂	33	NH ₂	33	66	33	

pour le substituant donneur d'électrons le plus fort : NH₂. On obtient, pour le nitro-4 amino-4' tolane, une exaltation de 31 mμ, alors que, dans le cas du *trans*-nitro-4 amino-4' stilbène, elle était de 54 mμ. Ce résultat confirme les conclusions de l'application de l'équation de HAMMETT aux amino-4 tolannes : la transmission des effets électroniques est pour les tolannes plus mauvaise que pour les *trans*-stilbènes.

Nous avons également étudié le cas des substituants Cl et Br en position 3'; on obtient un déplacement à peu près identique à celui qui est obtenu avec le substituant en 4', quoique légèrement inférieur (respectivement 39 et 42 mμ au lieu de 43 et 46 mμ).

b) Les deux substituants ont des effets électroniques de même sens.

Dans ce cas, le déplacement observé est, selon DOUB et VANDENBELT (6), de l'ordre du déplacement observé pour le dérivé monosubstitué le plus déplacé. Cette règle s'applique correctement, aussi bien lorsque les deux substituants sont des attracteurs d'électrons (dinitro-4,4' tolane, Δλ₁ = 49 mμ), que lorsque les deux substituants sont des donneurs d'électrons (diamino-4,4' tolane, Δλ₁ = 33 mμ).

Cependant, dans le cas des substituants Cl et Br, nous obtenons un déplacement plus important; il n'est que légèrement inférieur à la somme des déplacements dus à chaque substituant. Lorsque Cl et Br sont en position 3', les déplacements obtenus sont identiques à ceux qui sont obtenus avec Cl et Br en position 4' (41 et 42 mμ au lieu de 39 et 41 mμ).

Nous avons cherché à obtenir une relation quantitative de l'effet d'interaction des substituants. Comme dans le cas des *trans*-stilbènes disubstitués, nous avons cherché à construire la droite représentant Δλ₁ = f(Δλ' × Δλ'') en considérant les tolannes dont les deux substituants ont des effets électroniques inverses. Les points obtenus ne vérifient absolument pas l'équation ci-dessus. Nous n'obtenons pas une droite, mais des points répartis sans aucun ordre. Le déplacement observé pour les composés disubstitués du tolane n'est donc pas une fonction du déplacement produit séparément par les substituants dans les composés monosubstitués.

2) Résultats en spectroscopie infrarouge.

Nous avons déterminé les spectres infrarouges des nitro-4 tolannes et des amino-4 tolannes préparés. Nous avons constaté que les bandes d'absorption caractéristiques des groupements NO₂ (1340 cm⁻¹) et NH₂ (3450 et 3485 cm⁻¹) ne subissent aucune variation quand on fait varier le substituant en 4'.

En conclusion, aussi bien l'application de l'équation de HAMMETT aux amino-4 tolannes, que l'étude des tolannes disubstitués en spectroscopie ultraviolette et infrarouge, montre que la transmission des effets électroniques à travers la molécule de tolane est très atténuée, encore plus qu'à travers la molécule de *trans*-stilbène. Pour confirmer ce résultat, nous avons cherché à déterminer le moment d'interaction de l'amino-4 nitro-4' tolane.

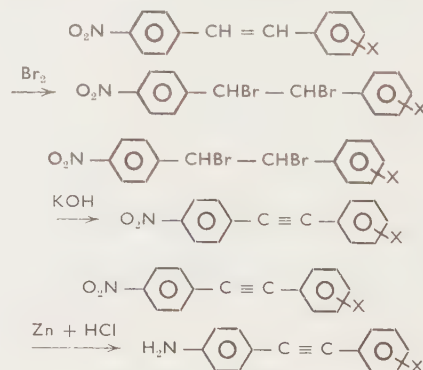
Si LUMBROSO (10) a pu déterminer les moments dipolaires du nitro-4 tolane (μ = 2,08 D) et de l'amino-4 tolane (μ = 4,36 D), il n'a pu obtenir le moment dipolaire de l'amino-4 nitro-4' tolane, ni par suite son moment d'interaction, ce composé étant trop peu soluble dans les solvants usuels.

Ce mémoire recouvre en partie la thèse de doctorat de l'un de nous (H. VESCHAMBRE) (Thèse de Doctorat-ès-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, soutenance probable 1967).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) Préparation des tolannes disubstitués.

Les différents tolannes disubstitués ont été préparés à partir des *trans*-nitro-4 stilbènes suivant le schéma ci-dessous :

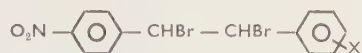


a) Préparation des diphenyl-1,2 dibromo-1,2 éthanes.

On dissout 0,4 mole de *trans*-nitro-4 stilbène substitué dans 130 à 150 cm³ de chloroforme sec. On ajoute, en agitant, 3 cm³ de brome et on laisse au repos à la température ambiante pendant 3 h.

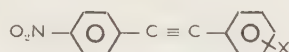
On évapore le chloroforme et recristallise le solide obtenu dans le toluène.

TABLEAU IV



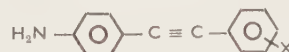
X	F°	F (Litt.) ou formule brute	Analyse
H-4'	195-197	195-197° (7)	
NO ₂ -4'	281-283	283° (8)	
CH ₃ -4'	176-177	C ₁₅ H ₁₃ Br ₂ NO ₂	Calc. % : C 45,14 H 3,28 N 3,51 Br 40 Tr. : 44,87 3,37 3,56 39,65
Cl-4'	228-229	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ ClNO ₂	Calc. % : C 40,04 H 2,38 N 3,34 Br 38,15 Cl 8,46 Tr. : 39,96 2,53 3,42 38,47 8,48
Br-4'	234-235	C ₁₄ H ₁₀ Br ₃ NO ₂	Calc. % : C 36,30 H 2,40 N 2,86 Br 51,60 Tr. : 36,50 2,41 3,02 51,10
Cl-3'	178-179	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ ClNO ₂	Calc. % : C 40,04 H 2,38 N 3,34 Br 38,15 Cl 8,46 Tr. : 39,98 2,50 3,06 38,46 8,78
Br-4'	186-187	C ₁₄ H ₁₀ Br ₃ NO ₂	Calc. % : C 36,30 H 2,40 N 2,86 Br 51,60 Tr. : 36,49 2,32 2,83 51,79
OCH ₃ -4'	152-153	C ₁₆ H ₁₃ Br ₂ NO ₃	Calc. % : C 43,41 H 3,15 N 3,38 Br 38,51 Tr. : 43,39 3,19 3,42 37,99

TABLEAU V



X	F°	F (Litt.) ou formule brute	Analyse
H-4'	121-122	121-122° (4)	
NO ₂ -4'	211-212	210-212° (8)	
CH ₃ -4'	155-156	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	Calc. % : C 75,93 H 4,67 N 5,90 Tr. : 75,61 4,75 5,98
Cl-4'	162-163	C ₁₄ H ₈ ClNO ₂	Calc. % : C 65,25 H 3,12 N 5,43 Cl 13,75 Tr. : 64,97 3,10 5,31 13,75
Br-4'	200-201	C ₁₄ H ₈ BrNO ₂	Calc. % : C 55,65 H 2,67 N 4,64 Br 26,45 Tr. : 55,36 2,79 4,67 26,18
Cl-3'	101-102	C ₁₄ H ₈ ClNO ₂	Calc. % : C 65,25 H 3,12 N 5,43 Cl 13,75 Tr. : 64,95 3,36 5,26 13,50
Br-3'	99-100	C ₁₄ H ₈ BrNO ₂	Calc. % : C 55,65 H 2,67 N 4,64 Br 26,45 Tr. : 55,48 2,88 4,53 26,42

TABLEAU VI



X	F°	F (Litt.) ou formule brute	Analyse
H-4'	128-129	127-128° (4)	
NO ₂ -4'	210-212	210-212° (4)	
NH ₂ -4'	233-235	236° (9)	
CH ₃ -4'	182-183	C ₁₅ H ₁₃ N	Calc. % : C 86,91 H 6,32 N 6,76 Tr. : 86,75 6,38 6,82
Cl-4'	166-167	C ₁₄ H ₁₀ ClN	Calc. % : C 73,85 H 4,43 N 6,15 Cl 15,57 Tr. : 73,52 4,37 6,19 15,49
Br-4'	183-184	C ₁₄ H ₁₀ BrN	Calc. % : C 61,56 H 4,06 N 5,11 Br 29,25 Tr. : 61,33 3,80 5,16 28,90
Cl-3'	74-75	C ₁₄ H ₁₀ ClN	Calc. % : C 73,85 H 4,43 N 6,15 Cl 15,57 Tr. : 73,70 4,55 5,90 15,61
Br-3'	84-85	C ₁₄ H ₁₀ BrN	Calc. % : C 61,56 H 4,06 N 5,11 Br 29,25 Tr. : 61,73 3,90 4,80 28,95

Le bis-(nitro-4 phényl)-1,2 bromo-1,2 éthane a été préparé selon la méthode de P. RUGLI et F. LANG (8).

Les différents diphenyl dibromo éthanes préparés sont rassemblés dans le tableau IV.

b) Préparation des nitro-4 tolannes.

0,13 mole de diphenyl-1,2 dibromo-1,2 éthane sont mis en suspension dans 150 cm³ de méthanol bouillant. On ajoute goutte à goutte, en maintenant l'ébullition, une solution de 3 g de potasse dans 30 cm³ de méthanol.

L'ébullition est maintenue plusieurs jours. On évapore le méthanol, et reprend le résidu solide par l'eau, on filtre et recristallise le solide restant dans du méthanol.

Le dinitro-4,4' tolane a été préparé selon la méthode de R. BELCHER, M. KAPEL et A. J. NUTTEN (9).

Tous les spectres infrarouges des nitro-4 tolannes préparés selon ces procédés, présentent la bande caractéristique de la liaison C $\equiv$ C à 2 220 cm⁻¹, ainsi que la bande caractéristique de NO₂ (1 340 cm⁻¹) et des substituants.

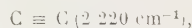
Tous les nitro-4 tolannes préparés sont rassemblés dans le tableau V.

c) Préparation des amino-4 tolannes.

0,02 mole de nitro-4 tolane substitué est mise en suspension dans 30 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute, en agitant et par petites portions, 10 g de poudre de zinc; puis, goutte à goutte, 40 g d'acide chlorhydrique concentré, la température étant maintenue entre 15 et 20°. On continue l'agitation pendant une nuit. Ensuite on filtre la solution et lave la poudre de zinc non attaquée avec de l'alcool à 50 %. A la solution filtrée, on ajoute 50 cm³ d'acide sulfurique à 25 %. Il se forme un précipité blanc de sulfate d'amino-4 tolane. Celui-ci est filtré, puis traité par une solution de soude en excès. Par filtration, on obtient l'amino-4 tolane substitué qui est recristallisé dans le mélange hydroalcoolique.

L'amino-4 nitro-4' tolane a été préparé selon le procédé de L. M. LITVINENKO, V. F. LEVTCHEV et A. N. ANDROSOV (7).

Les spectres infrarouges de tous les amino-4 tolannes préparés présentent les bandes caractéristiques de la liaison



du groupement NH₂ (3 405 et 3 485 cm⁻¹), ainsi que de chaque substituant.

Les amino-4 tolannes préparés selon ces procédés sont réunis dans le tableau VI.

2) Détermination des pK.

Les pK sont déduits des courbes de titrage des solutions hydroalcooliques des amines par une solution d'acide chlorhydrique N/10.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre à lecture directe (pH-mètre 4 Radiometer). Les électrodes utilisées sont le couple électrode de verre-électrode de référence au calomel. La température est maintenue à 20° à l'aide d'un thermostat. Les pH obtenus sont diminués de 0,17 unité pH pour tenir compte du potentiel de jonction liquide [échelle de BATES (12)].

Les solutions d'amino-4 tolannes sont diluées (M/500 ou M/1 000), ce qui permet de confondre activité et concentration, car l'erreur commise est inférieure à l'erreur expérimentale.

Les solutions d'acide chlorhydrique sont préparées à partir d'eau distillée bouillie et dégazée. L'acide chlorhydrique est versé à l'aide d'une burette de 2 cm³ graduée au 2/100 de cm³.

Les courbes sont faites deux fois pour vérification. Les procédés de calcul utilisés pour la détermination des pK sont identiques à ceux qui ont été exposés dans le précédent mémoire (1).

3) Spectres ultraviolets et infrarouges.

Les spectres ultraviolets des tolannes ont été réalisés avec l'éthanol comme solvant sur un spectrophotomètre Optica CF 4.

Les spectres infrarouges des tolannes ont été réalisés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337 dans le chloroforme.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. VESCHAMBRE et A. KEROMARD, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 336.
- (2) R. W. TAFT Jr., *J. phys. Chem.*, 1960, p. 1805.
- (3) J. M. ROBERTSON et I. WOODWARD, *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A **164**, 436.
- (4) R. W. H. BERRY, P. BROCKLEHURST et A. BURAWOY, *Tetrahedron*, 1960, **10**, 109.
- (5) L. SKULSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1960, **10**, 201.
- (6) L. DOUB et J. M. VANDENBELT, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 2714.
- (7) L. M. LITVINENKO, V. F. LEVTCHEV et A. N. ANDROSOV, *Zh. Obsch. Khim.*, 1958, **28**, 2046.
- (8) P. RUGLI et F. LANG, *Helv. chim. Acta*, 1938, **21**, 38.
- (9) R. BELCHER, M. KAPEL et A. J. NUTTEN, *Anal. chim. Acta.*, 1953, **18**, 122.
- (10) H. LUMBROSO, Communication personnelle.
- (11) L. P. HAMMETT, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 96.
- (12) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1833.
- (13) H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*, John Wiley, New York, 1962, p. 279.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal: N° 3917, 1^{er} trimestre 1967
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

**N° 508. — Transmission des effets électroniques
dans les molécules de *trans*-hydroxy-4 stilbènes et d'hydroxy-4 tolannes,**

par Henri VESCHAMBRE, Gérard DAUPHIN et Alain KERGOMARD.

(Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand.)

(Manuscrit reçu le 28.3.67.)

On a poursuivi l'étude de l'influence d'un substituant d'un noyau aromatique du stilbène et du tolane sur la fonction placée sur l'autre noyau. L'étude de l'acidité des phénols montre encore une transmission des effets électroniques par la triple liaison, plus mauvaise que par la double liaison.

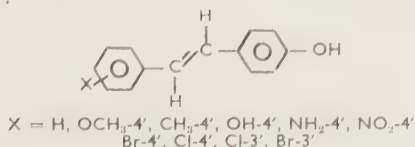
Le cas du substituant NO_2 — 4' paraît le plus intéressant. On trouve des $\bar{\sigma}$ de 1,57 et de 1,11 dans la série des hydroxy-stilbènes et hydroxy-tolannes respectivement. On peut l'expliquer par la délocalisation de la charge sur l'anion phénate et l'absence de séparation de charges dans la molécule libre.

L'examen des spectres ultraviolets des molécules citées complète cette étude.

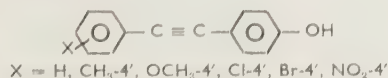
Au cours de deux études précédentes (1, 2) nous avons étudié la transmission des effets électroniques à travers les molécules de *trans*-stilbène et de tolane, en déterminant l'influence des substituants d'un noyau sur une fonction amine placée sur l'autre noyau.

Il nous a paru intéressant de compléter cette étude en remplaçant dans les mêmes molécules la fonction amine par une fonction phénol pour voir si le changement de fonction apportait une variation dans la transmission des effets électroniques.

Nous nous sommes donc intéressés aux *trans*-hydroxy-4 stilbènes :



et aux hydroxy-4 tolannes,



Nous avons utilisé les mêmes méthodes que lors des deux études précédentes : application de l'équation de HAMMETT aux pK des *trans*-hydroxy-4 stilbènes et des hydroxy-4 tolannes; étude spectroscopique dans l'ultraviolet de tous les composés préparés.

**1. — Application de l'équation de Hammett
aux constantes de dissociation
des *trans*-hydroxy-4 stilbènes
et des hydroxy-4 tolannes.**

Les pK, pour les deux séries, ont été déterminés en solution hydroéthanolique à 50 % en poids et à 20°. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Nous avons appliqué l'équation de HAMMETT aux valeurs des pK obtenues pour chaque série de composés :

$$\text{pK} = \text{pK}_0 - \rho\sigma_0$$

Pour les deux séries, nous avons utilisé comme constantes de substituants les valeurs σ_0 (3) de la même façon que dans le mémoire précédent (2).

TABLEAU I

pK des *trans*-hydroxy-4 stilbènes
déterminés en solution hydroéthanolique à 50 % en poids et à 20°.

Hydroxy-4 stilbènes	pK
<i>Trans</i> -hydroxy-4 stilbène	10,73
<i>Trans</i> -hydroxy-4 amino-4' stilbène	10,84
<i>Trans</i> -dihydroxy-4,4' stilbène	10,82
<i>Trans</i> -hydroxy-4 méthoxy-4' stilbène	10,79
<i>Trans</i> -hydroxy-4 méthyl-4' stilbène	10,78
<i>Trans</i> -hydroxy-4 chloro-4' stilbène	10,61
<i>Trans</i> -hydroxy-4 bromo-4' stilbène	10,62
<i>Trans</i> -hydroxy-4 chloro-3' stilbène	10,57
<i>Trans</i> -hydroxy-4 bromo-3' stilbène	10,56
<i>Trans</i> -hydroxy-4 nitro-4' stilbène	10,13

TABLEAU II

pK des hydroxy-4 tolannes déterminés
en solution hydroéthanolique à 50 % en poids et à 20°.

Hydroxy-4 tolannes	pK
Hydroxy-4 tolane	10,31
Hydroxy-4 méthoxy-4' tolane	10,37
Hydroxy-4 méthyl-4' tolane	10,36
Hydroxy-4 chloro-4' tolane	10,23
Hydroxy-4 bromo-4' tolane	10,24
Hydroxy-4 nitro-4' tolane	9,97

Dans la série des hydroxy-4 stilbènes, nous n'avons pas utilisé la valeur du pK du *trans*-dihydroxy-4,4' stilbène, car la constante σ_0 du substituant OH n'a pas été définie pour un milieu hydroéthanolique.

Pour les deux séries de composés étudiés, les points correspondants à la fonction $pK = f(\sigma_0)$ ne sont jamais très éloignés de la droite moyenne, sauf dans un seul cas, celui du substituant NO_2-4' . Un tel résultat avait déjà été mentionné par HUYSMANS (4) dans une étude de quelques *trans*-hydroxy-4 stilbènes dans un mélange eau-méthanol à 25 °.

Dans l'application de l'équation de HAMMETT, nous n'avons donc pas tenu compte des valeurs du pK du *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène et de l'hydroxy-4 nitro-4' tolane. Le cas de ces deux composés sera étudié plus loin.

Par la méthode des moindres carrés, nous avons déterminé les différents paramètres caractérisant la précision de l'équation de HAMMETT. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Trans-hydroxy-4 stilbènes.

Constante de réaction	$\rho = 0,383$
Coefficient de corrélation	$r = 0,993$
Déviation standard	$s = 0,015$
Erreur absolue sur ρ	$s_\rho = 0,020$
Ordonnée à l'origine	$pK_0 = 10,72$

avec N = 8 *trans*-hydroxy-4 stilbènes.

Hydroxy-4 tolannes.

Constante de réaction	$\rho = 0,307$
Coefficient de corrélation	$r = 0,996$
Déviation standard	$s = 0,021$
Erreur absolue sur ρ	$s_\rho = 0,049$
Ordonnée à l'origine	$pK_0 = 10,315$

avec N = 5 hydroxy-4 tolannes.

L'équation de HAMMETT s'applique donc correctement aux constantes de dissociation des *trans*-hydroxy-4 stilbènes et des hydroxy-4 tolannes.

Discussion des résultats.

1) Étude des constantes de réaction.

Les constantes de réaction pour les *trans*-hydroxy-4 stilbènes (0,383) et hydroxy-4 tolannes (0,307) sont faibles si on les compare à celle obtenue pour les phénols dans les mêmes conditions : $\rho = 2,545$ (5).

La transmission des effets électroniques à travers les molécules de *trans*-stilbène et de tolane est donc fortement atténuée et, plus encore dans le cas du tolane que dans celui du *trans*-stilbène. Nous étions arrivés à la même conclusion dans le cas des amines.

Nous avons cherché si l'augmentation de la distance entre le substituant et la fonction n'est pas responsable de la diminution de la constante de réaction.

Nous avons rappelé, dans un mémoire précédent (1), que si l'on compare les constantes de réaction de deux séries de composés ayant la même fonction, on obtient, à partir d'une relation établie par HAMMETT (6), le rapport suivant :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2$$

d étant la distance entre le substituant et le centre réactionnel.

Dans le cas des phénols et des *trans*-hydroxy-4 stilbènes, on trouve

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{2,545}{0,383} = 6,64.$$

Par ailleurs d_1 et d_2 sont calculés à partir d'une représentation de la molécule plane de *trans*-stilbène, les valeurs des angles et les distances interatomiques étant fournies par les spectres de rayons X. On trouve :

$$\left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 = 6,70.$$

Ainsi, comme dans le cas des *trans*-amino-4 stilbènes, l'abaissement de la constante de réaction semble dû essentiellement à l'augmentation de la distance entre le substituant et la fonction.

Si nous comparons les phénols et les hydroxy-4 tolannes, nous obtenons les valeurs suivantes pour les rapports :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{2,545}{0,307} = 8,29$$

$$\left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 = 6,30.$$

La différence entre les deux rapports montre que l'augmentation de la distance entre le substituant et la fonction n'est pas la seule cause de la diminution de la constante de réaction des hydroxy-4 tolannes.

On doit considérer que l'abaissement de la constante de réaction est dû, non seulement à une augmentation de la distance entre le substituant et la fonction, mais également à une plus mauvaise transmission des effets électroniques par la triple liaison acétylénique que par la double liaison éthylénique. Un résultat analogue avait été mis en évidence dans le cas des amino-4 tolannes.

On pourrait définir cette perte de transmission comme

$$\left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 \setminus \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

Dans le cas des hydroxy-4 tolannes, on a :

$$\frac{6,30}{8,29} = 76 \%$$

Dans le cas des amino-4 tolannes :

$$\frac{6,30}{8,14} = 77 \%$$

L'effet de la triple liaison est donc le même dans les deux cas.

2) Cas du substituant NO₂.

La différence essentielle entre les séries possédant une fonction amine et celles possédant une fonction phénol concerne les composés ayant un substituant NO₂ en position 4'.

En effet, dans le cas d'une fonction amine, la valeur obtenue, pour le pK du composé ayant un substituant NO₂-4', se place exactement sur la droite moyenne représentant $pK = f(\sigma_0)$.

L'interaction des effets de conjugaison des groupements NO₂ et NH₂ est donc pratiquement nulle.

Au contraire, dans le cas d'une fonction phénol, la valeur du pK du composé ayant comme substituant le groupement NO₂ en position 4', aussi bien dans le cas du *trans*-stilbène que dans celui du tolane, s'écarte de la droite moyenne représentant $pK = f(\sigma_0)$.

A partir de la valeur du pK du *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène, du pK₀ de la série des *trans*-hydroxy-4 stilbènes et de la constante de réaction de cette série, on peut calculer :

$$\sigma_{NO_2-4'} = \frac{1}{\rho} (pK_0 - pK)$$

On trouve :

$$\sigma_{NO_2-4'} = 1,566.$$

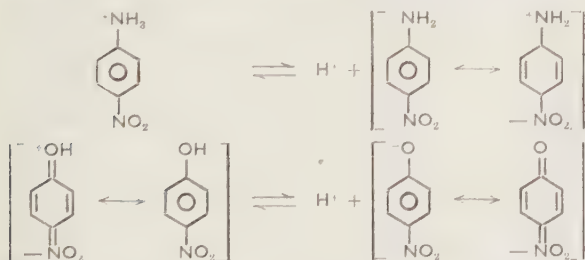
HUYSMANS (4) pour un mélange eau-méthanol 25 % a trouvé par un calcul identique $\sigma_{NO_2} = 1,38$.

Un calcul analogue pour la série des hydroxy-4 tolènes donne :

$$\sigma_{NO_2-4'} = 1,107.$$

Ces valeurs montrent que le groupement NO₂ agit sur l'ion phénate en favorisant la délocalisation de la charge. Dans le cas de l'hydroxy-4 nitro-4' stilbène, cette action est très importante, puisqu'elle est supérieure à celle observée dans le paranitrophénol. Pour ce dernier composé, en effet, le substituant NO₂ a pour valeur de la constante de substituant $\sigma^- = 1,27$. En ce qui concerne l'hydroxy-4 nitro-4' tolane, l'effet dû au substituant NO₂ est moins important que pour les dérivés correspondants du *trans*-stilbène et du benzène. La plus mauvaise transmission des effets électroniques par la triple liaison semble responsable de la diminution de l'action du groupement NO₂ dans le tolane.

Pour expliquer ces résultats, nous allons considérer d'abord les équilibres acide-base pour l'ion paranitroanilinium et pour le paranitrophénol :

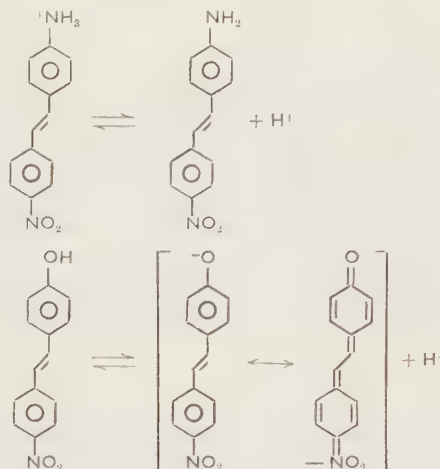


Dans le premier équilibre, par suite de l'interaction des effets de conjugaison des groupements NO₂ et NH₂, il y a stabilisation de la molécule libre de paranitroaniline et l'équilibre se trouve ainsi déplacé vers la droite, ce qui nécessite la définition d'une nouvelle constante de substituant pour NO₂ ($\sigma^- = 1,27$).

Dans le deuxième équilibre, c'est l'anion qui est stabilisé par délocalisation de sa charge. Mais, dans la molécule de paranitrophénol, il y a aussi interaction des effets de

conjugaison des groupements NO₂ et OH (du même type que pour les groupements NO₂ et NH₂ de la paranitroaniline) aboutissant à une séparation de charges. Le fait que l'on définit la même constante de substituant σ^- pour le groupement NO₂ dans les deux cas indique, pour le paranitrophénol, une délocalisation de la charge négative (sur l'anion) plus facile que la séparation de charges (sur la molécule). L'anion est donc plus stabilisé que la molécule.

Considérons maintenant le cas du *trans*-amino-4 nitro-4' stilbène et du *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène :



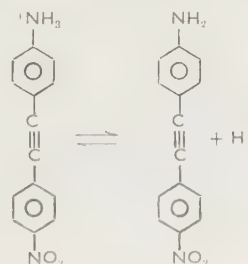
Pour le *trans*-amino-4 nitro-4' stilbène, les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a aucune interaction des effets de conjugaison des groupements NO₂ et NH₂. La séparation de charges n'a pas lieu du fait de l'éloignement des groupements NO₂ et NH₂. Elle semble ne pas avoir lieu non plus dans le cas de l'amino-4 nitro-4' biphenyle, puisque le σ_{NO_2} calculé est de 0,83 (19) ($\rho = 0,687$ calculé avec les constantes σ_0).

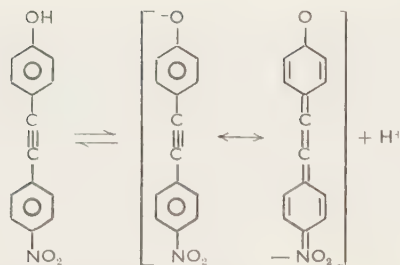
Au contraire, les résultats expérimentaux obtenus pour le *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène montrent une délocalisation de la charge de l'anion sous l'action du substituant NO₂. Cette délocalisation est beaucoup plus importante que la séparation de charges; elle peut avoir lieu malgré l'augmentation de la distance entre le groupement NO₂ et le centre réactionnel.

Par ailleurs, l'effet résultant est plus fort que dans le cas du paranitrophénol. Puisqu'il n'y a pas séparation de charges dans la molécule de *trans*-amino-4 nitro-4' stilbène, il est logique de considérer que cette séparation de charges n'a pas lieu non plus dans la molécule libre de *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène. Ainsi, contrairement au cas du paranitrophénol où la molécule libre et l'anion sont stabilisés, ici seul l'anion est stabilisé.

En résumé, la forte valeur de la constante σ^- du groupement NO₂ s'explique par l'absence de séparation de charges dans la molécule d'hydroxy-4 nitro-4' stilbène et par la délocalisation — probablement normale — de l'anion correspondant.

Si nous considérons maintenant le cas de l'amino-4 nitro-4' tolane, nous avons :





Comme dans le cas des dérivés du *trans*-stilbène, les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas séparation de charges dans la molécule libre d' amino-4' nitro-4' tolène. Par contre, la délocalisation de la charge de l'ion phénate, sous l'action des effets inductif et de conjugaison du groupement NO_2 , s'observe. L'explication est identique à celle fournie précédemment. La seule différence concerne l'importance de l'effet du groupement NO_2 . Celui-ci agit moins fortement dans le cas de l'hydroxy-4 nitro-4' tolène que dans le cas du dérivé du *trans*-stilbène correspondant. Ceci recoupe les résultats précédents indiquant une plus mauvaise transmission des effets électroniques par la triple liaison que par la double liaison éthylénique.

3) Cas du substituant OH.

Lorsque, dans certaines des quatre séries étudiées, nous avons le groupement hydroxyle (OH) comme substituant, nous n'avons pas utilisé la valeur du pK obtenu pour le composé correspondant, car on ne trouve dans la littérature aucune valeur précise concernant la constante σ_0 du groupement OH. LEFFLER et GRUNWALD (18) donne une valeur σ_0 de OH pour les solvants non hydroxylés. Mais ils estiment impossible de déterminer une valeur de la constante σ_0 de OH pour les solvants hydroxylés, car cette constante varie beaucoup trop avec la nature du solvant.

Nous connaissons les pK pour deux dérivés ayant le groupement OH comme substituant en position 4'. D'autre part, nous avons déterminé les constantes de réaction et la valeur du pK du composé non substitué pour les séries considérées; il nous a paru intéressant de calculer une valeur de la constante σ_0 pour le substituant OH en *para*, valable pour le mélange hydroalcoolique à 50 % en poids.

La première valeur concerne le *trans*-amino-4 hydroxy-4' stilbène pour lequel pK = 3,90 (1). La constante de réaction des *trans*-amino-4 stilbène est 0,435 (2), et le pK₀ de la série 3,78, donc :

$$\bar{\sigma}_{0\text{-OH}} = \frac{\text{pK}_0 - \text{pK}}{\rho} = \frac{3,78 - 3,90}{0,435} = -0,28.$$

La deuxième valeur concerne le *trans*-dihydroxy-4,4' stilbène pour lequel pK = 10,82; la constante de réaction des *trans*-hydroxy-4 stilbènes est 0,383 et le pK₀ de la série 10,73.

D'où :

$$\bar{\sigma}_{0\text{-OH}} = \frac{\text{pK}_0 - \text{pK}}{\rho} = \frac{10,73 - 10,82}{0,383} = -0,24$$

ce qui conduit à une valeur moyenne de :

$$\bar{\sigma}_{0\text{-OH}} = -0,26$$

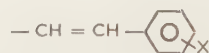
4) Constantes spécifiques $\bar{\sigma}_0$ des groupements styryles et phényléthynyles.

On peut considérer les *trans*-hydroxy-4 stilbènes et les hydroxy-4 tolènes comme des phénols substitués du type :



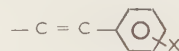
dans le cas des *trans*-stilbènes

R est



et dans le cas des tolènes

R est



Nous connaissons la constante de réaction des phénols pour un milieu hydroéthanolique à 50 % en poids et à 20°; nous avons déterminé le pK du phénol dans les mêmes conditions; nous pouvons donc calculer, à partir des pK des *trans*-hydroxy-4 stilbènes et des hydroxy-4 tolènes les constantes spécifiques $\bar{\sigma}_0$ de substituants R

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{11,17 - \text{pK}}{2,545}$$

a) Groupements styryles.

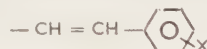
Une série de constantes $\bar{\sigma}_0$, calculées à partir de l'expression ci-dessus, sont rassemblées dans le tableau III qui contient également les valeurs déjà obtenues par un calcul analogue pour les mêmes groupements styryles, à partir des *trans*-amino-4 stilbènes considérés comme des anilines substituées (1). Nous donnons également dans ce tableau la valeur moyenne.

HUYSMANS (4) qui a étudié quelques *trans*-hydroxy-4 stilbènes a également déterminé des constantes de substituants de groupements styryles; ces valeurs sont très voisines de celles du tableau III.

KATRITZKY (7) et VÆR (8), à partir respectivement des constantes de dissociation des *trans*-styryl pyridines et de *trans*-carboxy-4 stilbènes, ont déterminé des constantes de substituants de groupements styryles. Leurs valeurs sont de signe opposé à celles que nous obtenons. Nous ne pouvons expliquer cette différence.

TABLEAU III

Constantes $\bar{\sigma}_0$ des groupements styryles.

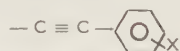


X	$\bar{\sigma}_0$ à partir des <i>trans</i> -amino-4 stilbènes	$\bar{\sigma}_0$ à partir des <i>trans</i> -hydroxy-4 stilbènes	$\bar{\sigma}_0$ (moyenne)
H	+ 0,133	+ 0,172	+ 0,151
NH ₂ -4' ..	+ 0,075	+ 0,106	+ 0,090
OH-4' ...	+ 0,092	+ 0,114	+ 0,103
OCH ₃ -4' ..	+ 0,106	+ 0,149	+ 0,127
CH ₃ -4' ...	+ 0,119	+ 0,153	+ 0,136
Cl-4'	+ 0,171	+ 0,216	+ 0,193
Br-4'	+ 0,174	+ 0,220	+ 0,197
Cl-3'	+ 0,191	+ 0,236	+ 0,214
Br-3'	+ 0,198	+ 0,240	+ 0,219
NO ₂ -4' ...	+ 0,253	+ 0,410	

b) Groupements phényléthynyles.

Nous avons calculé, de la même façon que précédemment, les constantes $\bar{\sigma}_0$ des groupes phényléthynyles. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau IV, ainsi que les valeurs analogues obtenues à partir des amino-4 tolènes.

TABLEAU IV
Constantes $\bar{\sigma}_0$ des groupements phényléthynyles.



X	$\bar{\sigma}_0$ à partir des amino-4 tolanes	$\bar{\sigma}_0$ à partir des hydroxy-4 tolanes	$\bar{\sigma}_0$ (moyenne)
H	+ 0,386	+ 0,340	+ 0,363
NH ₂ -4' ..	+ 0,345		+ 0,345
CH ₃ -4' ..	+ 0,375	+ 0,323	+ 0,349
OCH ₃ -4' ..		+ 0,316	+ 0,316
Br-4'	+ 0,420	+ 0,370	+ 0,395
Cl-4'	+ 0,416	+ 0,366	+ 0,391
Cl-3'	+ 0,433		+ 0,433
Br-3'	+ 0,437		+ 0,437
NO ₂ -4'	+ 0,472	+ 0,488	+ 0,480

II. — Étude des *trans*-hydroxy-4 stilbènes et des hydroxy-4 tolannes en spectroscopie ultraviolette.

Comme pour les deux études précédentes, nous avons cherché à étendre les résultats obtenus dans l'application de l'équation de HAMMETT aux pK des hydroxy-4 stilbènes et tolannes, en étudiant tous les composés disubstitués préparés en spectroscopie ultraviolette.

Cependant, dans la plupart des cas, les deux substituants ayant des effets électroniques du même type, on n'observe que des déplacements assez faibles variant peu avec le substituant. Seul, le substituant NO₂, ayant un effet électronique inverse de celui de la fonction OH, permet d'obtenir des conclusions intéressantes.

Nous diviserons donc cette étude en deux parties : nous traiterons d'abord le cas des hydroxy-4 stilbènes et des hydroxy-4 tolannes ayant un substituant donneur d'électrons, nous envisagerons ensuite le cas du substituant NO₂.

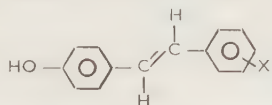
Tous les spectres ont été déterminés avec l'éthanol comme solvant.

1) *Trans*-hydroxy-4 stilbènes et hydroxy-4 tolannes ayant comme substituant un groupement donneur d'électrons.

Dans cette catégorie, on trouve tous les *trans*-hydroxy-4 stilbènes et hydroxy-4 tolannes substitués préparés, sauf ceux ayant le groupement NO₂ comme substituant.

Les longueurs d'ondes des maximums et les logarithmes des coefficients molaires d'extinction (ϵ) pour les deux séries de composés étudiés sont rassemblés dans les tableaux V et VI.

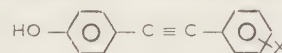
TABLEAU V
Maximums observés pour les *trans*-hydroxy-4 stilbènes.



X	λ_{max} en m μ	log ϵ
H	304	4,40
NH ₂ -4'	308	4,30
OH-4'	300	4,38
Br-4'	310	4,43
Cl-4'	301	4,43
OCH ₃ -4'	298	4,30
CH ₃ -4'	303	4,33
Cl-3'	297	4,38
Br-3'	306	4,36

TABLEAU VI

Maximums observés pour les hydroxy-4 tolannes.



X	λ_{max} en m μ	log ϵ
H	305	4,35
CH ₃ -4'	293	4,38
OCH ₃ -4'	297	4,39
Cl-4'	297	4,42
Br-4'	298	4,41

On constate, dans les deux tableaux, que les maximums obtenus sont très voisins les uns des autres, quel que soit le substituant. En outre, si l'on considère les déplacements, par rapport à la bande du *trans*-stilbène dont le maximum est à 293 m μ [bande A selon JAFFE et ORCHIN (9)] ou par rapport à la bande du tolène dont le maximum est à 279 m μ , on constate que les déplacements pour les composés disubstitués sont de l'ordre de ceux obtenus pour un seul substituant.

2) Cas du substituant NO₂.

Nous avons déterminé les exaltations de conjugaison dans le cas des dérivés nitrés. Le tableau VII donne les déplacements dus à un seul substituant dans du *trans*-stilbène, du tolène et du benzène. Ce dernier carbure est donné par comparaison.

TABLEAU VII
Déplacement dû à un seul substituant.

Maximum de la bande de référence	Substituant		
	OH	O ⁻	NO ₂
Benzène : 203,5 m μ	7 m μ	31,5 m μ	65 m μ
<i>Trans</i> -stilbène : 293 m μ	11 m μ	24 m μ	49 m μ
Tolène : 279 m μ	26 m μ	48 m μ	46 m μ

Dans le tableau VIII, nous donnons le déplacement calculé à partir des valeurs du tableau VII, le déplacement observé, l'exaltation qui est la différence entre le déplacement observé et le déplacement calculé, enfin le gain d'exaltation lorsqu'on passe de la molécule libre à l'anion.

Si nous considérons le cas des paranitrobenzène, nitro-4 stilbène et nitro-4 tolène substitués en 4' par un groupement OH, le tableau VIII montre que pour le *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène l'exaltation est de 27 m μ , mais seulement de 10 m μ dans le cas de l'hydroxy-4 nitro-4' tolène, alors qu'elle est de 42 m μ pour le paranitrophénol. Ceci rejoint les conclusions précédentes : la transmission des effets électroniques, atténuée dans la série du *trans*-stilbène à cause des distances, est encore plus mauvaise dans la série des tolannes à cause de la triple liaison.

Il nous a également paru intéressant d'étudier les spectres des anions correspondants aux deux phénols étudiés. Le déplacement dû à la présence de l'ion O⁻ est donné dans le tableau VII. On en déduit les exaltations pour les dérivés nitrés dans le tableau VIII. On trouve alors un gain d'exaltation entre le phénol et l'anion, de 61 m μ pour les dérivés du *trans*-stilbène, de 44 m μ pour ceux du tolène, alors qu'il est de 60,5 m μ pour ceux du benzène.

TABLEAU VIII

	déplacement calculé	déplacement observé	exaltation	gain d'exaltation
	65 + 7	114	42	
	65 + 31,5	199	102,5	60,5 (9)
	49 + 11	87	27	
	49 + 24	161	88	61
	46 + 26	82	10	
	46 + 48	148	54	44

Ainsi, l'étude en spectroscopie ultraviolette montre également que le groupement NO_2 agit dans l'anion en favorisant la délocalisation de la charge. Cette action semble importante dans le cas du *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène, puisque le gain d'exaltation obtenu est du même ordre que pour le paranitrophénol. En ce qui concerne l'hydroxy-4 nitro-4' tolane, par suite d'une plus mauvaise transmission des effets électroniques par la triple liaison, l'action du groupement NO_2 est moins importante.

Les résultats expérimentaux décrits et interprétés dans notre travail confirment certaines conclusions obtenues à partir de calculs théoriques sur des molécules des mêmes séries par A. PULLMAN (20) d'une part, et C.A. COULSON et J. JACOBS (21) d'autre part, qui ont établi les diagrammes électroniques du *trans*-stilbène et du *trans*-amino-4 stilbène et par B. PULLMAN (23) qui a établi celui du *trans*-hydroxy-4 stilbène. Les ordres de liaison et la distribution des charges montrent que les substituants produisent de très faibles perturbations électroniques dans le noyau opposé et que la séparation des charges entre le groupement NH_2 et la position *para* de l'autre noyau a une importance extrêmement faible.

La faible transmission des effets électroniques dans les dérivés du *trans*-stilbène, observée au cours de l'étude des pK, peut donc s'expliquer à la fois par les calculs de mécanique quantique et par la loi expérimentale de Hammett en $1/d^2$ qui devrait pouvoir être retrouvée par le calcul dans ce cas particulier.

Le diagramme électronique des formes excitées des composés étudiés (21) explique la différence des résultats fournis par l'étude des pK et la spectroscopie ultraviolette. Dans ce dernier cas en effet, les indices de liaisons montrent que la forme quinonique représente un poids non négligeable dans l'état excité. On constate expérimentalement une exaltation pour le déplacement lorsque les deux substituants ont des effets électroniques inverses. Il y a alors une légère interaction des effets de conjugaison des deux groupements.

Enfin, B. PULLMAN et A. PULLMAN (22) ont montré que, par rapport à la double liaison, la triple liaison permet une moindre conjugaison et une transmission des effets électroniques plus faibles, car la seule paire d'électrons π de la triple liaison intervenant est moins mobile que dans une double liaison.

Nous remercions vivement M.W.G.W. HUYSMANS qui nous a transmis les résultats de ses travaux (4) en nous autorisant à les mentionner.

Ce mémoire constitue la dernière partie d'une thèse de Doctorat de l'un de nous (H. VESCHAMBRE) (thèse de Doctorat ès sciences Physiques, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand; soutenance probable 1967).

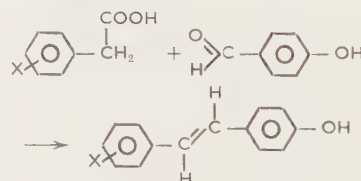
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Préparation des *trans*-hydroxy-4 stilbènes.

Les *trans*-hydroxy-4 stilbènes ont été préparés selon deux méthodes.

a) Méthode de MASSARANI (10).

On chauffe sous vide, 3 h à 100° et 3 h à 150° un acide phénylacétique substitué et le parahydroxybenzaldéhyde en présence de pipéridine

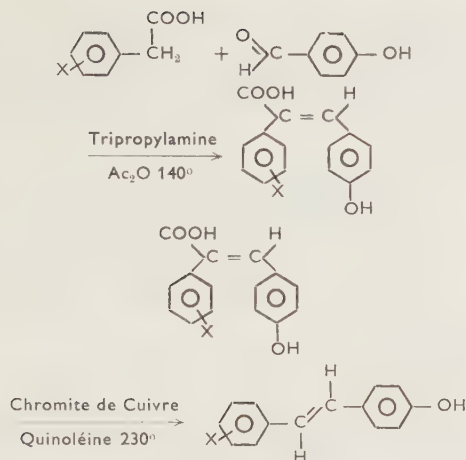


La réaction a été réalisée pour :

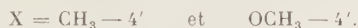


b) Méthode de HUYSMANS (4).

On prépare un acide *cis*-stilbène α -carboxylique qui est décarboxylé selon le procédé de RUGLI et STAUB (11) :



Nous avons ainsi préparé les *trans*-hydroxy-4 stilbènes pour lesquels :

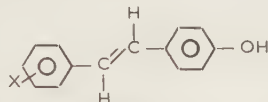


La préparation du *trans*-hydroxy-4 nitro-4' stilbène et du *trans*-hydroxy-4 amino-4' stilbène a été décrite dans un mémoire précédent (1). Le *trans*-dihydroxy-4,4' stilbène est un produit commercial.

Tous les *trans*-hydroxy-4 stilbènes utilisés présentent en spectroscopie infrarouge les bandes caractéristiques du groupement OH à 3 600 et 3 300 cm^{-1} ainsi que celle de la double liaison *trans*-à 960 cm^{-1} .

Les constantes de tous les *trans*-hydroxy-4 stilbènes sont rassemblées dans le tableau IX.

TABLEAU IX



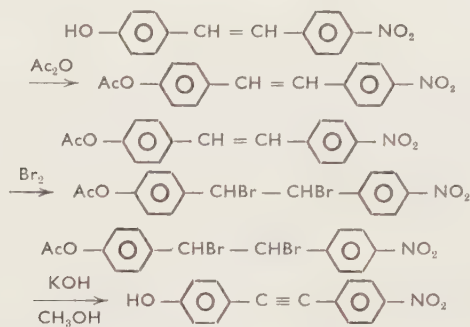
X	F°	F° (litt.) ou formule brute	Analyse
H	192-193	192-193 (4)	
Cl-4' . . .	185-186	186,5-187 (4)	
Br-3' . . .	132-134	130-133 (4)	
Br-4' . . .	193-194	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}$	Calc. % : C 61,11 H 4,03 Br 29 Tr. % : 61,01 4,02 28,50
Cl-3' . . .	129-130	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}$	Calc. % : C 72,89 H 4,81 Cl 15,37 Tr. % : C 72,84 H 4,96 Cl 15,33
CH_3 -4' . .	208-209	206-208 (4)	
OCH_3 -4' .	203-205	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Calc. % : C 85,68 H 6,71 Tr. : 85,60 6,62
NO_2 -4' . .	204	204 (12)	
NH_2 -4' . .	268-269	270-271 (13)	

II. — Préparation des hydroxy-4 tolannes.

a) Cas de l'hydroxy-4 nitro-4' tolane.

L'hydroxy-4 nitro-4' a été préparé selon un procédé identique à celui déjà utilisé pour préparer les nitro-4 tolannes (2). Nous partons de l'hydroxy-4 nitro-4' stilbène et nous réalisons la série

de réactions suivantes :



Acétoxy-4 nitro-4' stilbène :

On chauffe au bain-marie pendant 2 à 3 h 10 g d'hydroxy-4 nitro-4' stilbène et 50 cm^3 d'anhydride acétique. On reprend la solution par de l'eau et on filtre le précipité formé. Celui-ci est recristallisé dans l'alcool à 95°.

F = 193°.

Paraacétoxyphényl-1 paranitrophényl-2 dibromo-1,2 éthane (probablement erythro).

On dissout 7 g d'acétoxy-4 nitro-4' stilbène dans 200 cm^3 de chloroforme. On ajoute 3 cm^3 de brome et laisse au repos à la température ambiante pendant 3 h. On chasse le chloroforme et recristallise le solide restant dans le toluène :

F = 194-196°.

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}_4$:

Calc. % :	C 43,38	H 2,95	N 3,16	Br 36,08
Tr. :	43,31	2,80	3,11	35,95.

Hydroxy-4 nitro-4' tolane.

3,4 g de paraacétoxyphényl-1 paranitrophényl-2 dibromo-1,2 éthane sont mis en suspension dans 150 cm^3 de méthanol. On porte le mélange à ébullition et on ajoute en 30 mn une solution de 5 g de potasse dans 40 cm^3 de méthanol. L'ébullition est maintenue encore 4 h. On chasse ensuite le méthanol, et reprend le résidu par de l'eau.

A l'aide d'acide chlorhydrique dilué, on acidifie le milieu. Le précipité formé est filtré. Il est chromatographié sur une colonne de silicagel (silicagel 0,05 à 0,20 mm Merck), l'éluant étant un mélange acétate d'éthyle-cyclohexane 25/75. On recueille les premières fractions dont on chasse le solvant. Le résidu solide est recristallisé dans un mélange eau-méthanol

F = 186-188°.

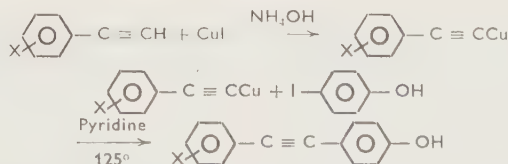
Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$:

Calc. % :	C 70,29	H 3,79	N 5,86
Tr. :	69,98	3,95	5,67.

b) Cas des autres hydroxy-4 tolannes.

La méthode que nous venons d'exposer n'ayant donné aucun résultat pour les autres composés, nous avons préparé les hydroxy-4 tolannes selon la méthode de STEPHENS et CASTRO (14).

On prépare les phénylacétylènes substitués selon le procédé de IWAJ et YURA (15) à partir des acétophénonnes correspondantes. A partir de ces phénylacétylènes, nous avons réalisé les réactions suivantes :



Nous avons préparé les hydroxy-4 tolannes pour lesquels
X = H, Cl 4', Br 4', CH_3 4', OCH_3 4'

Préparation des phénylacétylures de cuivre:

Méthode de STEPHENS et CASTRO (14).

Préparation des hydroxy-4 tolannes:

Nous avons légèrement modifié la méthode de STEPHENS et CASTRO en ce qui concerne le volume de pyridine et la durée du chauffage.

Les quantités de pyridine et temps de chauffage pour chaque substituant sont donnés dans le tableau X (pour 0,0103 mole de phénylacétylure de cuivre).

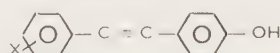
TABLEAU X

Substituant	Volume de pyridine	Durée de chauffage
H	80 cm ³	8 h
CH ₃ -4'	100 cm ³	8 h
OCH ₃ -4'	100 cm ³	8 h
Cl-4'	250 cm ³	16 h
Br-4'	400 cm ³	16 h

Après avoir cristallisé les hydroxy-4 tolannes à partir d'une solution d'éther de pétrole, nous les avons purifiés par chromatographie sur une colonne de silicagel (silicagel 0,05 mm-0,20 mm Merck), l'éluant étant constitué par un mélange d'acétate d'éthyle et de cyclohexane dans les proportions 30-70. Le résidu solide est recristallisé dans l'éther de pétrole.

Tous les hydroxy-4 tolannes préparés, présentent en spectroscopie infrarouge les bandes caractéristiques du groupement OH à 3 600 et 3 300 cm⁻¹ et la bande caractéristique de la triple liaison centrale à 2 120 cm⁻¹. Tous les hydroxy-4 tolannes préparés sont rassemblés dans le tableau XI.

TABLEAU XI



X	F°	F (litt.) ou formule brute	Analyse
H	91-92	83-84° (4)	
Cl 4' ...	139-140	C ₁₄ H ₉ Cl	Calc. % : C 73,50 H 3,97 Cl 15,50 Tr. % : 73,28 4,27 15,09
Br-4' ...	148-149	C ₁₄ H ₉ Br	Calc. % : C 61,56 H 5,32 Br 29,25 Tr. % : C 61,23 3,35 29,05
CH ₃ -4' .	103-104	C ₁₅ H ₁₂ O	Calc. % : C 86,51 H 5,81 Tr. : 86,34 5,80
OCH ₃ -4'	128-129	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Calc. % : C 80,33 H 5,39 Tr. : 80,37 5,44

III. — Détermination des pK.

Les pK sont déduits des courbes de titrage des solutions hydro-alcooliques, des *trans*-hydroxy-4 stilbènes et des hydroxy-4 tolannes, par une solution de soude N/10. On utilise seulement les mesures comprises entre 30 et 80 % de la neutralisation. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre à zéro (pH-mètre 4 « Radiometer »).

Les électrodes utilisées sont le couple électrode de verre-électrode de référence au calomel. La température est maintenue à 20° à l'aide d'un thermostat et d'une circulation d'eau.

Nous avons utilisé l'échelle de BATES (16) qui permet de déterminer un pH rapporté à un état de référence, pour un mélange

hydroéthanolique à 50 % en poids. Nous avons utilisé, pour réaliser l'étalonnage, des solutions tampons du type « Sorensen ». Les pH obtenus au cours de la neutralisation sont diminués systématiquement de 0,17 unité pH, correspondant à la variation du potentiel de jonction liquide et à la variation de l'activité des ions H⁺ lorsqu'on passe de l'eau à un mélange eau-éthanol à 50 % en poids.

Les courbes sont faites deux fois pour vérification. Les solutions d'hydroxy-4 tolannes et de *trans*-hydroxy-4 stilbènes sont toujours à la concentration M/500, ce qui permet de confondre activité et concentration, car l'erreur commise est inférieure à l'erreur expérimentale. Les solutions de soude N/10 sont préparées à partir d'eau distillée bouillie et dégazée. La soude est versée au moyen d'une burette de 3 cm³ graduée au 1/100 de cm³. Les hydroxy-4 stilbènes et hydroxy-4 tolannes sont mis en solution dans l'alcool à 95°, distillé et dégazé. L'eau distillée dégazée est ensuite ajoutée.

Les procédés de calculs utilisés sont les suivants :

a) Cas général.

Valable aussi bien pour les hydroxy-4 tolannes que pour les *trans*-hydroxy-4 stilbènes, sauf pour le *trans*-dihydroxy-4,4' stilbène. L'équilibre étudié est le suivant :



Nous cherchons à déterminer

$$pK = -\log K$$

soit V le volume de la prise d'essai de concentration initiale b; soit x le nombre de cm³ de soude ajoutée et a la concentration de cette soude.

A partir de l'expression

$$K = \frac{[R-O^-][H^+]}{[R-OH]}$$

et en utilisant les équations que la neutralité électrique du milieu permet d'écrire, on obtient l'équation suivante pour le pK :

$$pK = pH + \log \frac{Vb - ax - [H^+] + [OH^-]}{V + x - [H^+] + [OH^-]}$$

Nous sommes dans la région des pH très forts (entre 10 et 11) nous pouvons donc négliger [H⁺].

L'expression utilisée pour le calcul du pK est donc :

$$pK = pH + \log \frac{Vb - ax - [OH^-]}{V + x - [OH^-]}$$

Puisque nous mesurons des pH, nous déterminons donc directement [H⁺]; pour connaître [OH⁻], nous avons utilisé l'expression :

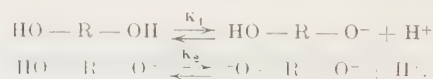
$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

valable à 20° pour un mélange hydroéthanolique à 50 % en poids (17).

Pour chaque volume de soude versé, nous obtenons une valeur du pK. La valeur finale est la moyenne des différentes valeurs obtenues.

b) Cas du *trans*-dihydroxy-4,4' stilbène.

Nous avons un diphenol, qui donne lieu aux équilibres suivants :



Nous cherchons à déterminer

$$pK_1 = -\log K_1$$

Désignons par c la concentration en phénol et par c' la concentration en soude.

A partir des expressions de K_1 et K_2 et à partir des équations que la neutralité électrique permet d'écrire, nous obtenons :

$$\frac{2c - c' + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]^2 [c' - [\text{OH}^-]]} = \frac{1}{k_2} \frac{[c' - c - [\text{OH}^-]] [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 [c' - [\text{OH}^-]]} + \frac{1}{K_1 K_2}.$$

Posons :

$$Y = \frac{2c - c' + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]^2 [c' - [\text{OH}^-]]}$$

$$X = \frac{[c' - c - [\text{OH}^-]] [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 [c' - [\text{OH}^-]]}.$$

L'équation s'écrit :

$$Y = \frac{X}{K_2} + \frac{1}{K_1 K_2}.$$

Pour chaque volume de soude ajouté, nous pouvons connaître c , c' , $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ donc Y et X . Nous pouvons donc tracer la droite représentant l'équation ci-dessus. L'ordonnée à l'origine a pour valeur $\frac{1}{K_1 K_2}$ et la pente $\frac{1}{K_2}$ nous pouvons ainsi déterminer K_1 et K_2 . La méthode graphique manquant de précision, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés. Nous avons obtenu :

$$\frac{1}{K_1 K_2} = 54 \cdot 10^{20}$$

$$\frac{1}{K_2} = 15 \cdot 10^{10}$$

d'où

$$K_1 = 3,07 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_1 = 10,52.$$

Nous avons une fonction double, on doit donc faire intervenir un facteur statistique égal à 2, on doit ici ajouter à la valeur obtenue $\log 2 = 0,3$, on obtient donc finalement $pK_1 = 10,82$.

IV. — Spectres ultraviolets et infrarouges.

Les spectres UV ont été déterminés avec l'éthanol comme solvant sur un spectrophotomètre Optica CF 4. Les spectres IR

ont été déterminés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337 dans du chloroforme RP.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. VESCHAMBRE et A. KERGOMARD, *Bull. Soc. chim.*, 1966, **1**, 336.
- (2) H. VESCHAMBRE, G. DAUPHIN et A. KERGOMARD, *Bull. Soc. chim.*, 1967, **1**, 134.
- (3) R. W. TAFT JR., *J. phys. Chem.*, 1960, p. 1805.
- (4) W. G. W. HUYSMANS, *Dissertation Leiden*, 1964.
- (5) G. SCHWARZENBACH et H. EGLI, *Helv. chim. Acta*, 1934, **17**, 1176.
- (6) L. P. HAMMETT, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 96.
- (7) A. R. KATRITZKI, D. J. SHORT et A. J. BOULTON, *J. chem. Soc.*, 1960, p. 1516.
- (8) W. J. E. VÖRT, *Dissertation Leiden*, 1964.
- (9) H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*, John Wiley, New York, 1962, p. 277.
- (10) A. MASSARANI, *Farmaco Ed. Sci.*, 1957, **12**, 380.
- (11) P. RUGLI et A. STAUB, *Helv. chim. Acta*, 1937, **20**, 37.
- (12) M. M. CULLINAE, *J. chem. Soc.*, 1923, **123**, 2056.
- (13) F. C. COOP, W. D. DUFFIN et I. M. TOMKIN, *Biochem. J.*, 1943, **37**, 572.
- (14) R. D. STEPHENS et C. E. CASTRO, *J. org. Chem.*, 1963, **28**, 3313.
- (15) I. IWAI et Y. YURA, *Takamine Kenkyusho Nempo*, 1958, **10**, 30.
- (16) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1833.
- (17) B. GUTBEZAHLE et E. GRUNWALD, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 565.
- (18) J. E. LEFFLER et E. GRUNWALD, *Rates and equilibria of organic reactions*, John Wiley, New York, 1963 p. 215.
- (19) D. J. BYRON, G. W. GRAY et R. C. NILSON, *J. chem. Soc.*, 1966, p. 831.
- (20) A. PULLMAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 486.
- (21) C. A. COULSON et J. JACOBS, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 1983.
- (22) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie Organique Masson*, Paris, 1952, p. 503.
- (23) B. PULLMAN, *Bull. Soc. chim.*, 1948, p. 533.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 3^e trimestre 1967.
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

DEUXIEME THESE

"Le dichroïsme circulaire :
Applications à la Chimie Organique."

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 29 Mai 1967

Le Doyen,



M. Roques

M. ROQUES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER n° 22/67

Clermont-Fd, le 31 Mai 1967

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
DE CLERMONT-FERRAND,

E. Lapalus

E. LAPALUS



